

2005-05-28

Oscillographic Determination of Ethamsylate

Hong-gang NI

Hong-fang ZHANG

Jian-bin ZHENG

Recommended Citation

Hong-gang NI, Hong-fang ZHANG, Jian-bin ZHENG. Oscillographic Determination of Ethamsylate[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(2): 224-227.

DOI: 10.61558/2993-074X.1645

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss2/21>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

二次微分简易示波伏安法测定酚磺乙胺

倪宏刚, 张宏芳, 郑建斌*

(西北大学分析科学研究所, 陕西省电分析化学重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 底液中, 酚磺乙胺的氧化产物能够在示波图阴极支 -0.3 V 处产生一个灵敏的切口, 在一定的浓度范围内其二次微分简易示波伏安峰峰高随酚磺乙胺浓度的增大而线性增加, 可用于酚磺乙胺片和注射液酚磺乙胺含量的测定. 线性范围 $1.5 \times 10^{-5} \sim 3.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 回归方程: $h(\text{V}) = 135.6 + 3.29 \times 10^6 C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $r = 0.9921$, 检出限: $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 对 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚磺乙胺 5 次测定的 RSD 为 2.1%. 与高效液相色谱及其他方法相比, 本方法具有仪器简单、简便快速、无需通氮除氧等特点.

关键词: 示波分析; 示波测定; 药物分析; 酚磺乙胺

中图分类号: O 657.14

文献标识码: A

酚磺乙胺 (2, 5-二羟基苯磺酸基二乙胺盐) 为止血药物. 它具有增强血小板功能及粘合力, 能降低毛细管通透性, 加速血凝的功效. 临床上用于预防和治疗手术前后及由血管引起的出血^[1]. 目前用于测定酚磺乙胺的方法有光度法^[2]、液相色谱法^[3]、电化学方法^[4, 5]及化学发光法^[6-8]等. 本文采用二次微分简易示波伏安法测定酚磺乙胺的含量. 与高效液相色谱及其他方法相比, 本法具有仪器简单、简便快速等特点.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SR-071B 双踪示波器 (江苏扬中电子仪器厂), XD-22 低频信号发生器 (江苏洪泽电子设备厂), 78HW-1 型恒温磁力搅拌器 (杭州仪表电机厂), DL-180 型超声清洗器 (浙江象山石浦天电子仪器厂). 二次微分简易示波伏安装置由本实验室自制^[9]. 采用三电极系统: 悬汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 银电极为对电极.

$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚磺乙胺标准溶液配制: 准确称取一定量酚磺乙胺对照品, 用适量水溶解, 转入 50 mL 容量瓶中, 超声至完全溶解后用二次蒸

馏水定容至刻度. 其余试剂均为分析纯, 所用水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

于 50 mL 烧杯中, 加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 40 mL, 插入电极, 调节合适的搅拌速率, 接通电路, 调节交、直流电流等参数, 直至获得稳定性好、灵敏度较高、线性范围较宽的示波计时电位图, 然后转换成二次微分简易示波伏安图^[10]; 用限幅电路法^[11]或数字示波器测量酚磺乙胺在示波计时电位图上的切口深度或其二次微分简易示波伏安峰的峰高.

2 结果与讨论

2.1 不同底液和表面活性剂对酚磺乙胺示波行为的影响

按上述实验方法, 分别测定了酚磺乙胺在 H_2SO_4 、 HCl 、 HCOOH 、 NaAc-HAc ($\text{pH} 4 \sim 7$)、 NH_4Ac 、 NaAc 、 NaCl 、 KCl 、 KNO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 硼砂、 KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、硼砂-KCl-NaOH、 NaOH 、 KOH 及 4 种不同 pH 值的 B-R 缓冲溶液等总共 20 种底液中的示波行为. 实验发现: 在 NaOH、KOH 等强碱

收稿日期: 2004-08-02, 修订日期: 2004-10-25, *通讯联系人, Tel: (86-29) 8302077, E-mail: zhengjb@mwu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (20275030), 教育部科学技术研究重点项目 (0287) 和陕西省自然科学基金项目 (2004B20) 资助



图 1 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚磺乙胺在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中的示波图
Fig 1 Oscillograms of $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ethamsylate in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution
a) $dE/dt \sim E$, b) cathodic branch of second order differential simple oscillographic voltammogram

性底液中,酚磺乙胺于 $dE/dt \sim E$ 示波图阴极支 -0.3 V (vs SCE) 处能产生一个灵敏的二次微分简易示波伏安峰. 其中,对 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 底液,当酚磺乙胺加入后,在示波图 -0.3 V 处立即产生一对可逆切口. 之后,该阳极支切口迅速变浅而后完全消失,而阴极支切口则迅速加深并达到一个稳定值 (图 1),同时溶液变黄色. 图 2 示出 NaOH 溶液浓度对酚磺乙胺切口深度变化的影响. 如图所见,当 NaOH 溶液浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,测定的酚磺乙胺灵敏度最高、线性范围也较宽. 对此,本实验选择 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液作为测定底液.

在 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚磺乙胺 $+0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 (下同) 中,按实验方法试验了表面活性剂对酚磺乙胺二次微分简易示波伏安峰峰高 (以下简称二次微分峰高) 的影响. 实验表明:少量的二苯胍、明胶等中性表面活性剂对峰高没有影

响. 阴离子表面活性剂十六烷基溴化铵和十二烷基磺酸钠使峰高降低. 阳离子表面活性剂溴化十六烷基使峰高增加并导致示波图变形.

2.2 交、直流电流密度的影响

实验表明:当直流电流密度固定为 $6.31 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,而交流电流密度为 $3.20 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 时,酚磺乙胺的二次微分峰高 (相对) 最高;但在交流电流固定为 $3.20 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 下,则当直流电大于或小于 $6.31 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 时,酚磺乙胺二次微分峰高 (相对) 逐渐降低且示波图稳定性变差. 基于此,本实验中选择交流电 $3.20 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$,直流电 $6.31 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 进行样品分析测试.

2.3 电极面积的影响

图 3 示出电极面积变化对酚磺乙胺二次微分峰高的影响. 由图可见,当悬汞电极面积为 0.0170

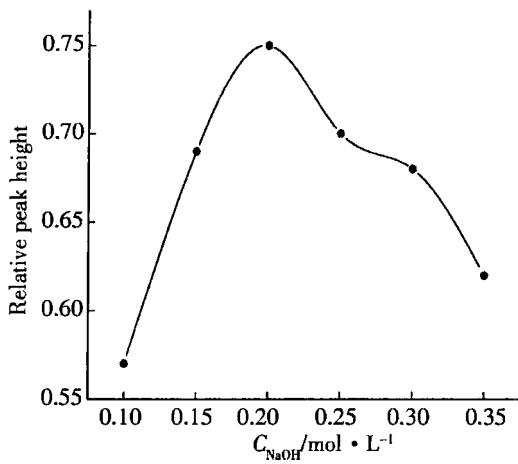


图 2 NaOH 浓度对酚磺乙胺二次微分峰高的影响
Fig 2 Effect of NaOH concentration on the second order differential peak height of ethamsylate

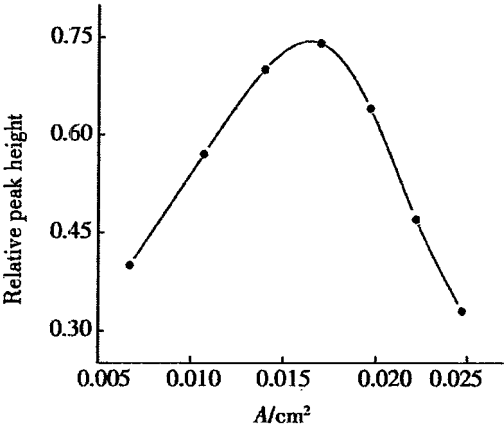


图 3 悬汞电极面积对酚磺乙胺二次微分峰高的影响
Fig 3 Effect of area of hanging mercury drop electrode area on the second order differential peak height of ethamsylate

表 1 酚磺乙胺样品 (片剂 /注射液) 之测定与回收率

Tab 1 Detemination results of the ethamsylate in tablet and injection and its recovery

Sample No	Nominal content /g	Found /g	Average /g	RSD /%	Added / $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Found / $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Recovery /%
1 (tablet)	0.25	0.22	0.23	1.6	2.50	2.45	98.2
		0.24			3.75	3.57	95.2
		0.25			5.00	5.12	100.0
		0.24			6.25	6.15	98.4
		0.21			7.50	7.48	99.8
2 (injection)	0.25	0.23	0.24	1.1	2.50	2.49	99.6
		0.24			3.75	3.73	99.5
		0.25			5.00	4.95	99.0
		0.24			6.25	6.31	101.0
		0.26			7.50	7.51	100.0

cm^2 时,酚磺乙胺的二次微分峰高的相对高度最高且示波图稳定性较好.因此,本实验选择面积为 0.0170 cm^2 的悬汞电极作为工作电极.

2.4 交流电流频率的影响

实验发现,交流电流频率 (变化范围 $10 \sim 90 \text{ Hz}$) 对酚磺乙胺二次微分峰高的影响是:当交流电流频率上下限超出 $40 \sim 60 \text{ Hz}$ 范围时,尽管相对峰高较高但示波图稳定性差.为此,本实验选择 50 Hz 的交流电流作为极化电流.

2.5 峰高稳定性、线性范围、检出限及相对标准偏差

在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 底液中, $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚磺乙胺产生的二次微分简易示波伏安峰峰高 2 h 内稳定.

在最佳实验条件下,测得二次微分简易示波伏安峰峰高随酚磺乙胺的浓度变化于 $1.5 \times 10^{-5} \sim 3.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系,回归方程: $h(\text{V}) = 135.6 + 3.29 \times 10^6 C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $r = 0.9921$, 检出限为 $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 对 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚磺乙胺 5 次测定 RSD 为 2.1%.

2.6 干扰实验

按实验方法,试验了一些常见金属离子和淀粉等对 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚磺乙胺测定结果的影响.以测定误差不大于 $\pm 5\%$ 为参照,下列物质不干扰的倍数分别为:1 倍量的 Zn^{2+} 、 Ga^{2+} 、 Tl^+ 、 Nd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 In^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} , 5 倍量的 Sn^{4+} 和 Ag^+ , 20 倍量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} ,

15 倍量的淀粉.

2.7 样品测定

取酚磺乙胺片 (天津利生制药厂;生产批号: 0204001-2) 10 片,准确称重、研细后,再准确称量相当于一片量的酚磺乙胺细粉置于 50 mL 烧杯中,用少量水超声溶解 30 min 后转入 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度.将所得样品溶液干过滤,弃去先行滤出的滤液 $10 \sim 20 \text{ mL}$,再收集随后的滤液 50 mL ,即得待测样溶液 1.另取酚磺乙胺注射液 (山东方明药业公司,生产批号: 3032121) 一支,转入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,得待测样溶液 2.在最佳实验条件下,用校正曲线法分别测定样品中酚磺乙胺的含量,结果见表 1.

3 讨 论

酚磺乙胺在 NaOH 溶液中极易被溶液中溶解氧所氧化,生成对苯二酚磺酸钠与二乙胺,使溶液变成黄色,这与该药物于示波滴定前溶液产生的现象完全一致^[12].本文正是利用酚磺乙胺氧化产物被还原时在阴极支产生切口进行测定.

参考文献 (References):

- [1] Editorial committee of pharmacopeia of the ministry of health of China (中华人民共和国卫生部药典委员会). Pharmacopeia of China: Part [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995. 788
- [2] Xu Z C (许自超), Li X H (李晓晔), Shi J (施炯), et al The spectrometric determination of ethamsylate in

- stomach tissue of rabbit [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1994, 22 (4): 420.
- [3] Ma J W (马剑文), L U Y B (刘玉波). HPLC analysis of ethamsylate [J]. Chinese journal of Pharm. Anal, 1984, 4 (4): 209 ~ 212
- [4] Yang G J (杨功俊), Jin L T (金通利), Leng Z Z (冷宗周). Determination of microscale ethamsylate on carbon paste electrode with adsorptive voltammetry [J]. Chinese journal of Pharm. Anal, 1998, 18 (5): 311 ~ 313
- [5] Wang Z H (汪振辉), Zhang D (张岱), Zhang Y (张岩), et al Voltammetric behavior of dicynonum at poly (4-aminopyridine) film modified electrode and its determination by adsorptive stripping voltammetry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001, 29 (1): 83 ~ 86
- [6] Hun X (混旭), Yang W P (杨维平), Zhang Z J (章竹君). A novel aerodynamic force capillary microdrop-injection determination of ethamsylate with chemiluminescence [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25 (2): 264 ~ 266
- [7] Li Y H (李银环), Du J X (杜建修), Lv J R (吕九如). Chemiluminescence reaction of luminal-[potassium ferricyanide-potassium ferrocyanide]-ethamsylate system [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30 (6): 742 ~ 744
- [8] Yang F Z, Zhang C, Willy R G B, et al Determination of ethamsylate in pharmaceutical preparations based on an auto-oxidation chemiluminescence reaction [J]. J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2002, 30: 473 ~ 478
- [9] Zheng J B, Zhang X Q, Gao M, et al A study on a Multi-order Semidifferential Oscillographic Chronopotentiometric Instrument [J]. Instrumentation Science & Technology, 2000, 28 (5): 403 ~ 412
- [10] Zheng J B (郑建斌), Gao H (高鸿). The adjusting of oscillogram in oscillographic determination [J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 1995, 25 (4): 309 ~ 314
- [11] Zheng J B (郑建斌), Fu Y W (高鸿), Li Y (李媛), et al Investigation of 3.5th order differential cyclic oscillographic chronopotentiometry [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1998, 19 (3): 368 ~ 371
- [12] Gao H (高鸿). Oscillographic Medical Analysis [M]. Chengdu: Sichuan Education Press 1992, 263

Oscillographic Determination of Ethamsylate

NI Hong-gang, ZHANG Hong-fang, ZHENG Jian-bin *

(Institute of Analytical Science, Shanxi Provincial Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry,
Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: In 0.2 mol L^{-1} NaOH solution, ethamsylate can yield a sensitive incision on cathodic branch of $dE/dt-E$ oscillogram at 0.3 V (vs SCE). Based on the oscillographic characteristic, a second order differential simple oscillographic voltammetry for determination of ethamsylate in tablet and injection is presented in this paper. The peak height on second order differential simple oscillographic voltammogram is linearly proportional to concentration of the ethamsylate in the range of $1.5 \times 10^{-5} \sim 3.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with a 0.9921 correlation coefficient and a detection limit of $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for ethamsylate. The relative standard deviation is 2.1% for the determination of $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ethamsylate ($n=5$). Compared with HPLC and other methods, the second order differential simple oscillographic voltammetry is a convenient method due to its cheap equipment and rapid measurement.

Key words: Oscillographic analysis, Oscillographic determination, Drug analysis, Ethamsylate