

2008-11-28

Electrochemical Behavior and Determination of Paracetamol on Activated Glassy Carbon Electrode

Bao-yu TAN

Fang LIAO

Xiao-Ying HE

Qing-tao ZHU

Jun HUA

Xiao-li JIANG

Recommended Citation

Bao-yu TAN, Fang LIAO, Xiao-Ying HE, Qing-tao ZHU, Jun HUA, Xiao-li JIANG. Electrochemical Behavior and Determination of Paracetamol on Activated Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 441-445.

DOI: 10.61558/2993-074X.1939

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/20>

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.

对乙酰氨基酚在活化玻碳电极上的电化学反应及测定

谭宝玉, 廖 钊, 何晓英*, 朱清涛, 华 俊, 蒋晓丽

(西华师范大学化学化工学院, 四川 南充 637002)

摘要: 应用循环伏安法, 研究了对乙酰氨基酚 (PCT) 在活化玻碳电极上的电化学反应. 在 $\text{pH}=4.00$ 的 $\text{HAc}\cdot\text{NaAc}$ 缓冲溶液中, PCT 的 CV 扫描于 0.54 V 左右出现一对明显的氧化还原峰. 电极反应为 2 电子、2 质子的受吸附控制的准可逆过程. 其氧化峰电流与 PCT 浓度在 $8.00\times 10^{-6}\sim 2.00\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 相关系数 $r=-0.99918$; 检出限为 $6.34\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 用于药物样品 PCT 的含量测定, 结果满意.

关键词: 对乙酰氨基酚; 活化; 玻碳电极; 循环伏安

中图分类号: O657

文献标识码: A

对乙酰氨基酚 (Paracetamol PCT, 扑热息痛) 是一种常见的乙酰苯胺类解热镇痛药 (分子结构式如图 1). 因其对胃肠道刺激作用小, 解热镇痛作用缓和持久, 安全有效, 故临床上应用较为广泛, 适用于感冒发烧、头痛、关节痛、神经痛、偏头痛以及手术后止痛等症^[1-2]. 但由于 PCT 对人体有一定的毒副作用, 过多服用会出现诸如恶心、呕吐、厌食、出汗、腹痛等症状, 严重时还会抑制呼吸中枢甚至可致肝坏死, 故其药用片剂含量控制严格. 目前用于检测 PCT 的方法主要有滴定法^[3]、分光光度法^[4]、高效液相色谱法^[5]、毛细管电泳法^[6]以及电化学方法^[7-17]等. 毕淑云等^[17]使用未活化的裸玻碳电极直接测定 PCT, 但该电极过程为不可逆, 过电位较大, 灵敏度不高. 本文基于活化后的玻碳电

极对 PCT 的电化学反应进行了研究, 发现在活化后的玻碳电极上, PCT 于 0.54 V 左右出现一对明显的氧化还原峰, 峰电流显著增大. 得出电极反应为 2 电子、2 质子的受吸附控制的准可逆过程, 建立了 PCT 的快速、简便的电化学测定方法, 并成功用于药物样品的测定.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI618B 电化学分析仪 (上海辰华), 三电极系统: 工作电极为活化后的玻碳电极 (φ 为 4 mm), 辅助电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE) (文中所指电位均相对于 SCE). 数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司).

对乙酰氨基酚 (国药集团化学试剂有限公司, 上海), 用无水乙醇配成 $1.00\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 储备液储存于 4°C 冰箱, 使用时用 $\text{HAc}\cdot\text{NaAc}$ 缓冲液 ($\text{pH}=4.00$) 稀释至所需浓度. 醋酸盐缓冲液由 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaAc}+0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HAc}+0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KC}$ 配制. 其它试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

玻碳电极先经 3000 目金相砂纸打磨和 $0.25\mu\text{m}$ 氧化铝粉末水的混合物抛光, 再依次经 1

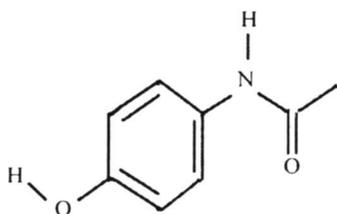


图 1 对乙酰氨基酚结构式

Fig 1 Structure of PCT

:1 HNO₃、1.00 mol·L⁻¹ NaOH、无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗各 5 min, 最后用二次水冲洗干净备用. 将预处理后的电极置于 0.50 mol·L⁻¹ 硫酸溶液中, 在 -0.50~+1.60 V 电位区间内, 以 100 mV·s⁻¹ 的扫速扫描 20 圈 (约 15 min) 至 CV 曲线稳定为止. 将含有适量 PCT 的 HAc-NaAc 缓冲液盛入电解池中, 于室温 (25±2℃) 下 0.00~+1.00 V 电位区间内, 作循环伏安测试.

2 结果与讨论

2.1 对乙酰氨基酚在活化玻璃碳电极上的电化行为

图 2 给出了 1.00×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的 PCT 在 pH=4.00 的醋酸盐缓冲液中, 于活化 (a) 和未活化 (b) 的玻璃碳电极上的循环伏安曲线. 由图可见, a 和 b 两曲线均在 0.54 V 附近出现一对明显的氧化还原峰. 其峰电位分别为 E_{pa}=0.56 V, E_{pc}=0.52 V. 与未活化的伏安曲线 (曲线 b) 相比, 发现活化的电极对 PCT 具有较好的响应 (曲线 a) 信号, 氧化还原峰电流明显增加. 实验同时表明, 随着扫描次数的增加, 峰电流都逐渐降低, 峰电位略有正移, 峰电位差基本不变, 可见活化后的电极对 PCT 的测定较灵敏.

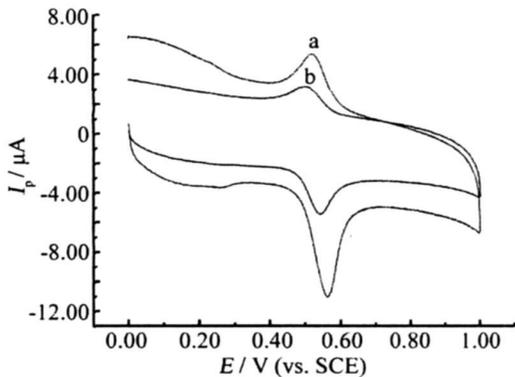


图 2 PCT 在 HAc-NaAc 缓冲液 (pH=4.00) 中于活化的玻璃碳电极 (a) 和未活化的玻璃碳电极 (b) 上的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of PCT in HAc-NaAc buffer solution (pH=4.00) at the activated electrode (a) and without activated electrode (b)
C_{PCT}: 1.00×10⁻⁴ mol·L⁻¹, scan rate, 200 mV·s⁻¹

2.2 扫描速率的影响

图 3 表明, 在 10~350 mV·s⁻¹ 扫速范围内,

PCT 的循环伏安曲线氧化峰电流与扫速呈良好的线性关系, 其线性回归方程: $I_p (\mu A) = -343.4244 v (mV/s^{-1}) - 4.45451$, $r = -0.99853$. 氧化峰电流对数与扫速对数也呈线性关系 (如图 4), 其线性回归方程为: $\log I_p = 2.46701 + 0.86071 \cdot \log v$, $r = 0.99764$. 但其氧化还原峰电位随扫速的增加略有正移, 峰电位差 $\Delta E_p = 39.00$ mV. 这表明在活化的玻璃碳电极上 PCT 的电极反应过程为吸附控制的准可逆过程^[18]. 据 $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx 60/n$ (mV), 可推算出 $n = 1.54 \approx 2$, 该电极反应电子转移数为 $n = 2$.

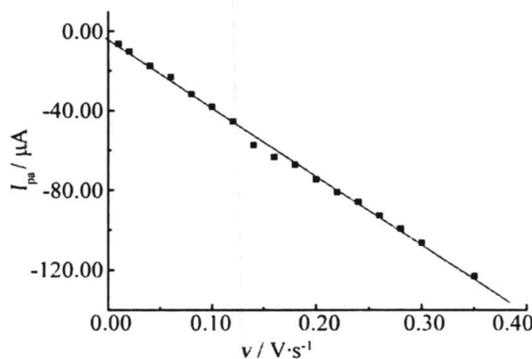


图 3 PCT 在 HAc-NaAc 缓冲液 (pH=4.00) 中于活化玻璃碳电极上氧化峰电流随扫速的变化关系

Fig. 3 Variation of scan rate with the oxidation peak current for the PCT in HAc-NaAc buffer solution (pH=4.00) at activated glassy carbon electrode
C_{PCT}: 1.00×10⁻⁴ mol·L⁻¹

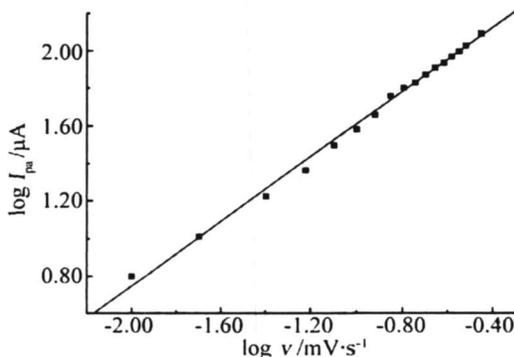


图 4 PCT 在 HAc-NaAc 缓冲液 (pH=4.00) 中氧化峰电流对数与扫速对数变化关系

Fig. 4 Relationship between $\log I_p$ and $\log v$ for the PCT in HAc-NaAc buffer solution (pH=4.00) at the activated glassy carbon electrode
C_{PCT}: 1.00×10⁻⁴ mol·L⁻¹

2.3 溶液 pH 值的影响

图 5 为 PCT 在活化玻璃碳电极上的氧化峰电位随溶液 pH 值的变化曲线. 如图, 在 pH 2.98~6.44 范围内, 氧化峰电位随 pH 值的增加而负移, 线性回归方程为: $E_{pa}(\text{V}) = 0.79057 - 0.0551 \text{pH}$, $r = -0.99796$. 表明该过程有质子参与反应. 由氧化峰电位与 pH 的线性关系可知, 参与该过程的质子转移数与电子转移数 (n) 的比值为 1, 即质子转移数也为 2. 这与文献报道的电极反应机理相符^[10-13].

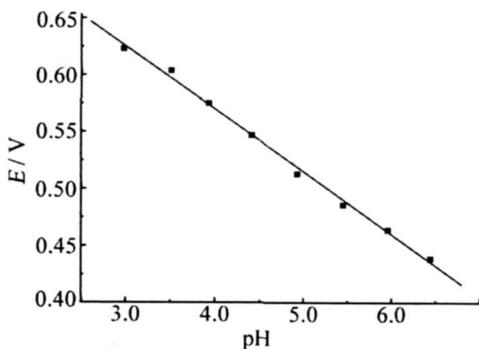
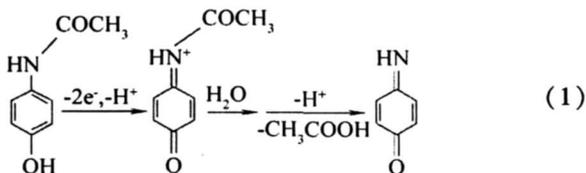


图 5 HA c-NaAc 缓冲溶液的 pH 对 PCT 在活化后玻璃碳电极上的氧化峰电位的影响

Fig 5 Effect of HA c-NaAc buffer solution pH on the oxidation peak potential for PCT at the activated glassy carbon electrode

$$C_{\text{PCT}}: 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

电极反应过程可表示为:



即 PCT 先在活化的玻璃碳电极上被氧化成对亚氨基苯醌, 随后对亚氨基苯醌又被还原成 PCT.

分别以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA c-NaAc、Britton-Robinson、柠檬酸二氢钾 硼砂和柠檬酸二氢钾 氢氧化钠等缓冲液作电解质底液, 测定 PCT 在活化的玻璃碳电极上的循环伏安响应信号. 结果发现, 在 HA c-NaAc 缓冲液中, 峰电流最大, 峰型最好, 且当该缓冲液的 pH=4.00 左右时可获得最大电流响应, 据此选择 pH=4.00 的 HA c-NaAc 缓冲溶液作为本实验的最佳支持电解质.

2.4 线性范围和检出限

图 6 给出在 pH=4.00 的醋酸盐缓冲液中, 活化玻璃碳电极上 PCT 的氧化峰电流与其浓度于 $8.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 线性回归方程是: $I_{pa}(\mu\text{A}) = -0.89093 - 0.49881 C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $r = -0.99918$; 检出限为 $6.34 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

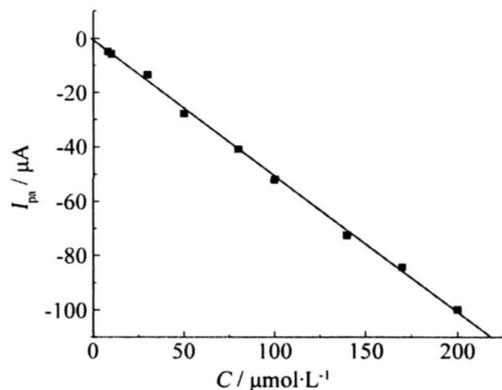


图 6 在 HA c-NaAc 缓冲液 (pH=4.00) 中于活化后玻璃碳电极上 PCT 氧化峰电流随浓度变化的标准曲线

Fig 6 Relationship between the oxidation peak current and the concentration of PCT in HA c-NaAc buffer solution (pH=4.00) at the activated glassy carbon electrode

2.5 干扰试验

实验表明, 依上法测定 $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PCT 不低于 PCT 10 倍量的 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、抗坏血酸、维生素 B₂、维生素 B₁₂、L 丙氨酸、L 脯氨酸、L 天冬氨酸、L 半胱氨酸、L 胱氨酸、L 异白氨酸、葡萄糖、β 环糊精以及饱和的淀粉水溶液等均不干扰测定 (相对误差 $\leq \pm 5\%$). 10 倍于 PCT 浓度的鸟嘌呤在 0.91 V 处有一个明显的氧化峰, 但仍不干扰 PCT 的测定.

2.6 样品及回收率的测定

准确称取 45.50 mg 研细的市售维 C 银翘片样品, 用无水乙醇溶解, 定容于 100 mL 容量瓶. 取上层清液 5 mL 用 pH 值为 4.00 的醋酸盐缓冲溶液定容至 100 mL 然后按标准加入法作定量分析, 同时测定该样品的回收率, 测定结果与标示含量吻合 (见表 1), 相对标准偏差 (RSD) 为 2.95%, 平均回收率 102.3%.

表 1 维 C银翘片样品测定和回收率
Tab 1 Determination results of PCT in the samples(n=6)

Sample	Found /mg	RSD /%	Added /mg	Total found /mg	Recovery /%	Mean recovery /%
1	108.1		3.023	2.914	96.4	
2	105.6	2.95	4.535	4.704	103.7	102.3
3	104.1		6.046	6.459	106.8	

3 结 论

活化后的玻碳电极对乙酰氨基酚 (PCT) 有明显的电化学反应. 该电极反应为 2 电子、2 质子的受吸附控制的准可逆过程. PCT 在 $8.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内, 循环伏安扫描的氧化峰电流与浓度呈良好的线性关系, 检出限为 $6.34 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 应用于药物中 PCT 的含量测定, 结果令人满意. 与其它方法相比, 本方法具有检测成本低、快速、简便等优点.

参考文献 (References):

[1] Chen xin-qian (陈新谦), Jin you-xiang (金有像). New compilatory pharmaceutics[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2000. 154.

[2] Espinosa Bosch M, Ruiz Sanchez A J, Sanchez Rojas F, et al. Determination of paracetamol: Historical evolution [J]. J Pharm Biomed Anal, 2006, 42(4): 291-321.

[3] Burgot G, Aufret F, Burgot J L. Determination of acetaminophen by thermometric titrimetry[J]. Anal Chim Acta, 1997, 343(1~2): 125-128.

[4] Hisham E Abdellatif, Magda M Ayad, Suzan M Soliman, et al. Spectrophotometric and spectrodensitometric determination of paracetamol and drotaverine HCl in combination [J]. Spec Chin Acta Part A, 2007, 66(4~5): 1147-1151.

[5] Marin A, Babas C. CE versus HPLC for the dissolution test in a pharmaceutical formulation containing acetaminophen, phenylephrine and chlorpheniramine [J]. J Pharm Biomed Anal, 2004, 35: 769-777.

[6] Zhao Shulin, Bai Wenling, Yuan Hongyan, et al. Detection of paracetamol by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection [J]. Anal Chem Acta, 2006, 559(2): 195-199.

[7] Rajendra N Goyal, Vinod K Gupta, Munetaka Oyama, et al. Differential pulse voltammetric determination of paracetamol at nano-gold modified indium tin oxide e-

lectrode [J]. Electrochem Commun, 2005, 7(8): 803-807.

[8] Levent? zcan, Yücel Özhin. Determination of paracetamol based on electropolymerized molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode [J]. Sens Actuators B: Chem, 2007, 127(2): 362-369.

[9] Maria Elisa Capella Peiró, Devasish Bose, Manuel Font Rubert, et al. Optimization of a capillary zone electrophoresis method by using a central composite factorial design for the determination of codeine and paracetamol in pharmaceuticals [J]. J Chromatogr B, 2006, 839(1~2): 95-101.

[10] Rajendra N Goyal, Sudhanshu P Singh, Vohammetric determination of paracetamol at C⁶⁰ modified glassy carbon electrode [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(15): 3008-3012.

[11] Artur P Terzyk, Gerhard Rychlicki, Stanislaw Biniak, et al. New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH [J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 257(1): 13-30.

[12] Kang Xin-huang (康信煌), Yang Lin (杨琳), Mai Zhi-bin (麦智彬), et al. Electrochemical direct determination of paracetamol by square wave voltammetry at nation-solubilized multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrodes [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46(4): 55-58.

[13] Zheng Yan-jie (郑艳洁), Chen Jing-hua (陈敬华), Zhang Ya-fen (张亚峰), et al. Electrochemical behavior and determination of paracetamol at multi-wall nano-carbon tube modified glassy carbon electrode [J]. Chin J Pharm Anal, 2007, 27(2): 204-207.

[14] Luo Hong-bin (罗红斌), Zhang Ya-feng (张亚锋), Chen Wei (陈伟), et al. Voltammetric behavior and its determination of acetaminophen at poly(congo red) modified electrode [J]. Electrochemistry, 2006, 12(3): 329-332.

[15] Wang Zheng-guo (王正国). Voltammetric determina-

tion of acetaminophen based on a poly-L-serine modified glassy carbon electrode [J]. *Chemical Research and Application* 2006, 18(9): 1095-1098.

- [16] Wang Zhen-hui (汪振辉), Zhang Yong-hua (张永花), Zhou Shu-ping (周淑萍). Electrochemical behavior of acetaminophen at poly(acridine orange) modified electrode and its determination by voltammetry [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica* 2001, 36(11): 840-843.

- [17] Bi Shu-yun (毕淑云), Wang Gui-fen (王桂芬), Piao Yuan-zhe (朴元哲), et al. Voltammetric determination of paracetamol on the glassy carbon electrode [J]. *Journal of Yanbian University (Natural Science Edition)*, 2000, 26(2): 110-112.

- [18] Jia zheng (贾铮), Dai chang-song (戴长松), Chen ling (陈玲). Measurement methods of electrochemistry [M]. Beijing Chemistry Industry Press 2006. 139.

Electrochemical Behavior and Determination of Paracetamol on Activated Glassy Carbon Electrode

TAN Bao-yu, LIAO Fang, HE Xiao-Ying*, ZHU Qing-tao, HUA Jun, JIANG Xiao-li
(Institute of Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, Sichuan, China)

Abstract The electrochemical behavior of paracetamol (PCT) was studied at glassy carbon electrode activated by cyclic voltammetry. In HAc-NaAc buffer solution (pH=4.00), a couple of sensitive redox peaks were recorded about 0.54 V in the cyclic voltammograms. The result indicated that the process was controlled by adsorption and nearly reversible. The reaction electron and proton numbers were estimated, respectively, to be two. Excellent linearity was observed in the correlation between the oxidation peak current and the concentration of PCT in the range of $8.00 \times 10^{-6} \sim 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The correlative coefficient was -0.99918. The detection limit was $6.34 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. This method can be used for the determination of PCT real samples.

Key words paracetamol; activation; glassy carbon electrode; cyclic voltammetry