硫酸特布他林在石墨烯修饰电极上的电化学行为及应用分析

罗宿星，伍远辉，杨红，贾潘
（遵义师范学院 化学化工学院，遵义 563002）

[摘 要] 采用电化学阻抗法、循环伏安法、计时电量法、差分脉冲伏安法等分析手段，研究了硫酸特布他林在石墨烯修饰玻碳电极（GR/GC）上的电化学行为及电化学动力学性质，建立了硫酸特布他林电化学定量测定方法。实验结果表明，硫酸特布他林在 GR/GC 电极上的电化学过程是一个不可逆电化学氧化过程，氧化过程受扩散控制，在扫描速度 20～250 mV/s 范围内，其氧化峰电流与扫描速度平方根呈良好的线性关系。该方法可简便、快捷、灵敏地检测博利康尼中硫酸特布他林的含量。

[关键词] 硫酸特布他林；石墨烯修饰电极；电化学；检测
[中图分类号]O657.1 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)03-0112-04

Electrochemical Behavior of Terbutaline Sulfate at Graphene Modified Glassy Carbon Electrode and Its Application Analysis

LUO Su-xing, *WU Yuan-hui*, *YANG Hong*, *JIA Pan*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zunyi Normal University, Zunyi 563002, China)

[**Abstract**] The electrochemical behaviors and electrochemical kinetics of terbutaline sulfate on graphene modified glassy carbon electrode (GR/GC) were studied and a novel electrochemical quantitative analysis for the determination of the concentration of terbutaline sulfate was establish by using electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, chronocoulometry, differential impulsive voltammetry and other methods. The results indicated that the electrochemical process of terbutaline sulfate on GR/GC electrode was an irreversible electrochemical oxidation, which was controlled by diffusion process. The peak current was linear to the squareroot of the scan rate in the range of 20～250 mV/s, and the process was controlled by diffusion. The method can be applied in the determination of terbutaline sulfate content in bricanyl tablets, which is simple, fast and sensitive.

[**Key words**] terbutaline sulfate; graphene modified electrode; electrochemitry; determination

硫酸特布他林是一种肾上腺素能激动剂，有明显的平喘、祛痰作用。目前测定硫酸特布他林含量主要采用电位滴定法[1]、化学发光法[2]、HPLC[3]、电泳法[4]、GC-MS[5]等，但这些方法存在操作烦琐、灵敏度不高等缺点，故很有必要发展新型检测方法，而采用电化学方法测定硫酸特布他林的含量鲜有报道。

石墨烯（GR）是一种新型碳纳米材料，具有大的比表面积以及极强的电子传导能力[6]。本文研究了硫酸特布他林在石墨烯修饰电极上的电化学行为，并对其含量进行了定量测定。

1 石墨烯修饰电极的制备

玻碳电极（GC）用金相砂纸打磨，再经粒度 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光，然后用乙醇、NaOH 溶液和 HNO_3 溶液依次超声清洗。取 10 mg 石墨烯（南京先丰纳米材料科技公司）超声分散于 10 mL 蒸馏水中，然后滴涂到处理好的玻碳电极表面，晾干，即获得石墨烯修饰电极（GR/GC）。

2 电化学测试及结果讨论

电化学测试均在美国阿美特克 PAR 2273 电化学工作站上进行，采用三电极系统：修饰电极为工作电极，铂电极为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极。

2.1 修饰电极的阻抗谱

以 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 为探针，测定 GR/GC 电极和 GC 电极的交流阻抗谱图，结果见图 1。两种电极的阻抗

[收稿日期]2013-02-26；[修回日期]2013-03-18
[基金项目]贵州省高校优秀科技创新人才支持计划（黔教合 KY[2012]103 号）；遵义市科技局基金（遵市科合社字(2011)1 号）
[作者简介]罗宿星（1984—），女，四川眉山人，硕士，副教授，主要从事应用电化学方面的教学和研究。

谱在高频区出现了弧形,低频区则呈线性,表现为扩散特征的 Warburg 阻抗。GR/GC 电极高频区的圆弧很小,低频区的线性区域较大,说明它在$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$溶液中的电荷转移电阻较小,石墨烯加速了溶液与电极表面间的电子转移,同时也说明石墨烯已经修饰到了玻碳电极上。

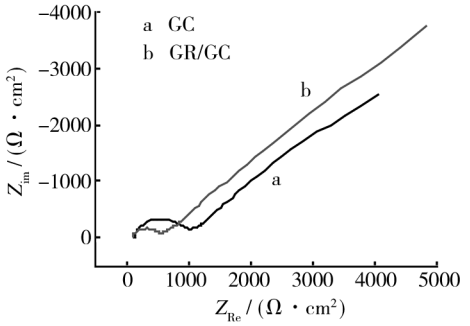


图 1　电极的交流阻抗谱

Fig. 1 EIS of the electrodes

2.2　修饰电极的电化学性质

图 2 为 GC 和 GR/GC 电极在含有 2×10^{-5} mol/L 硫酸特布他林的 B-R 溶液中和 GR/GC 在 pH = 1.8 的 B-R 缓冲溶液中的循环伏安图。GR /GC 电极在 B-R 缓冲溶液中无氧化还原峰,而在缓冲溶液中加入硫酸特布他林后,GC 和 GR/GC 电极都出现了一个氧化峰,说明该电极过程为完全不可逆过程。硫酸特布他林在 GR/GC 上的氧化峰电流明显更大,说明 GR/GC 对硫酸特布他林有较好的电催化作用。

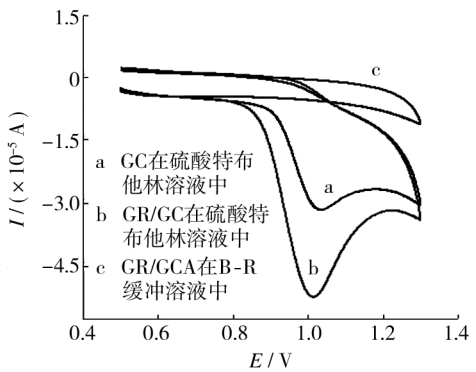


图 2　电极的循环伏安图

Fig. 2 CV curves of the electrodes

2.3　实验条件的选择

以 GR/GC 电极为工作电极,对比硫酸特布他林在 B-R 缓冲液、磷酸盐缓冲溶液、Tris-HCl 缓冲液和醋酸-醋酸钠溶液中的 CV 曲线,发现硫酸特布他林在 B-R 缓冲液中的氧化峰电流最强,峰型尖。因此,选择 B-R 缓冲液为支持电解质。

讨论 B-R 缓冲液 pH 值对硫酸特布他林氧化峰电位及峰电流的影响时,发现在 pH 值 1.8 ~ 9.0 范围内,硫酸特布他林的氧化峰电位随 pH 值的增加而明显负移,氧化峰电位(E_{pa})与溶液 pH 值呈良好的线性关系,线性方程为:$E_{pa}=1.15-0.060$pH,$r=0.9915$。另外,在此 pH 值范围内,氧化峰电流均随 pH 值增加而减小,这也说明硫酸特布他林氧化过程有质子参与。因此,测定底液 pH 值选择 1.8。

讨论催化剂用量对硫酸特布他林氧化峰电流的影响时,发现当催化剂用量为 1 ~ 5 μL 时,硫酸特布他林氧化峰随催化剂用量的增加而呈线性增加;催化剂用量超过 5 μL 后,峰电流逐渐下降,这可能是由于石墨烯在电极表面形成太厚的膜,阻止了电子的传导,导致电流下降。因此,催化剂的用量选择 5 μL。

在富集电位为 -0.5 ~ + 0.5 V 的范围内,当富集电位为 -0.3 V 时,峰电流最大,故选择该电位为定量测定时的富集电位。延长富集时间可提高硫酸特布他林在修饰电极表面的富集量,从而提高检测灵敏度。在富集时间为 0 ~ 300 s 的范围内,峰电流随着富集时间的延长而增大,但超过 240 s 后基本保持不变,此时电解质溶液界面和电极之间已达到了富集平衡。因此,富集时间选择 240 s。

2.4　动力学参数的计算

2.4.1　电子转移数 *n* 的计算

以 GR/GC 为工作电极,在 20 ~ 250 mV/s 的扫速范围内对含 1×10^{-6} mol/L 硫酸特布他林的 B-R 缓冲溶液进行循环伏安扫描,结果见图 3。可以看出,随着扫速的增加,峰电流增加,峰电位正移。在扫速 20 ~ 200 mV/s 范围内,峰电流与扫速呈线性关系(见图 4),线性方程为 $I_{pa}/A=3.5899\times10^{-6}-7.4938\times10^{-6}[v/(mV\cdot s^{-1})]^{1/2}$,相关系数 R 为 0.9938,说明硫酸特布他林在 GR/GC 上的电氧化受扩散控制。

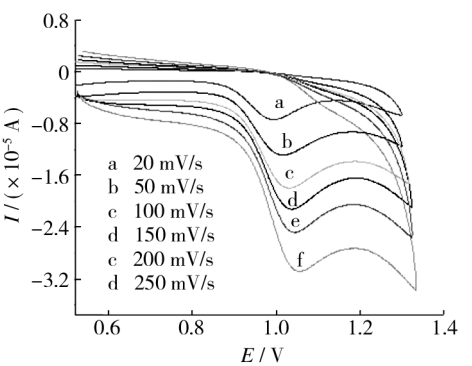


图 3　GR/GC 电极在不同扫速下的 CV 图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the GR/GC electrode for different scan rates

硫酸特布他林氧化峰电位随扫速的增加而正移,在扫速 50 ~ 250 mV/s 的范围内,峰电位 E_{pa} 与 ln v 的线性方程为 $E_{pa}/V=1.092+0.0254\ln[v/(mV\cdot s^{-1})]$,相

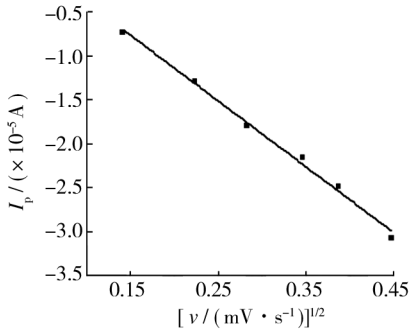


图 4 GR/GC 电极的氧化还原峰电流与扫速的线性关系

Fig. 4 The linear relationship between redox peak currents of GR/GC electrode and scan rates

关系数 $R=0.9992$。根据 Bulter-volmer 关系式[7](见(1)式),对于完全不可逆的电极过程,传递系数 $\alpha=0.5$,所以电子转移数 $n=2$,说明硫酸特布他林在 GR/GC 电极上为 2 电子 2 质子的不可逆氧化反应。

$$E_{pa}=E^{0'}+\frac{RT}{(1-\alpha)nF}\ln v+\frac{RT}{(1-\alpha)nF}\ln\frac{nF(1-\alpha)}{RTk_s} \quad (1)$$

2.4.2 扩散系数 *D* 的计算

分别以 GC 和 GR/GC 电极为工作电极,用双电势阶跃计时电量法对含 1×10^{-5} mol/L 硫酸特布他林的 B-R 缓冲液进行计时电量测量,结果见图 5。由图可知,相对于 GC 电极,GR/GC 电极能提高硫酸特布他林的吸附量,使得电荷量增加。在曲线 b 上均匀取点,并根据数据拟合 Q-$t^{1/2}$ 直线,得出 GR/GC 计时电量曲线线性回归方程为:$Q=-7.616\times10^{-7}+2.822\times10^{-5}t^{1/2}$,相关系数 $R=0.997$。由 Cottrell 关系式[8],即 $Q=(2n\cdot FAD^{1/2}ct^{1/2})/\pi^{1/2}+Q_{dl}+Q_{ads}$($Q$ 为计时电量法的电量,n 为电子转移数,A 为电极面积,D 为扩散系数,c 为反应粒子的浓度,F 为法拉第常数),求得 GC 和 GR/GC 电极扩散过程中,硫酸特布他林在 pH=1.8 的 B-R 缓冲液中的扩散系数 $D=2.06\times10^{-5}$ cm²/s。

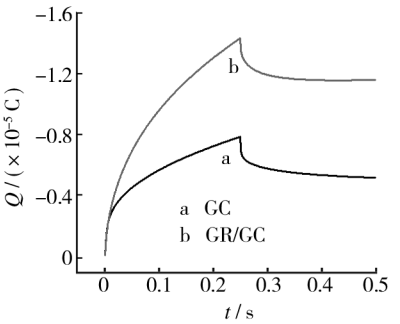


图 5 电极的计时电量图

Fig. 5 Q-t curves of the electrodes

2.5 电分析方法及其应用

2.5.1 线性范围和检出限

在 pH=1.8 的 B-R 缓冲溶液中,1×10^{-7} ~ 3×10^{-5} mol/L 浓度范围内的硫酸特布他林在 GR/GC 电极上的氧化峰电流与浓度呈线性关系,如图 6 所示,线性方程为 $I_p/A=-1.559\times10^{-6}-0.3711[c/(mol\cdot L^{-1})]$,相关系数为 0.994,检出限为 7.00×10^{-8} mol/L。

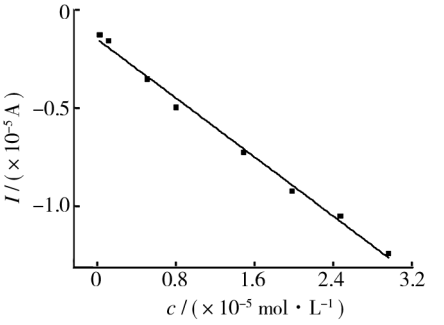


图 6 电流与浓度的线性关系

Fig. 6 The linear relationship between current and concentration of terbutaline sulfate

2.5.2 干扰性实验

测定含 1×10^{-5} mol/L 硫酸特布他林的 B-R 缓冲液,其相对标准偏差为 2.7%。在含 1×10^{-5} mol/L 硫酸特布他林的 B-R 缓冲液中,分别加入 50 倍的克伦特罗、沙丁胺醇、多巴胺、莱克多巴胺、抗坏血酸、尿素、蔗糖、葡萄糖、乳糖、滑石粉、淀粉、硬脂酸镁、糊精和 L-半胱氨酸,测定硫酸特布他林浓度,结果表明其电流响应偏差小于 5%,这显示该方法具有较好的选择性。

2.5.3 重现性与稳定性实验

分别将不同批次制备的修饰电极置于含相同浓度硫酸特布他林的 B-R 缓冲液中进行检测,其氧化峰电流响应的相对标准偏差($n=5$)小于 2.9%,表明该传感器有较好的重现性。

电极在 4 ℃储藏一定时间,取出后放入含 1×10^{-5} mol/L 硫酸特布他林的 B-R 缓冲液中,然后按实验方法测定其脉冲伏安氧化峰电流,结果发现该修饰电极储藏 2 个月后的电化学响应变化值少于 5%,表明该修饰电极有较好的长期稳定性。

2.5.4 样品的测定

取市售博利康尼片(标志量为 2.5 mg(4.56×10^{-6} mol/L),阿斯利康制药有限公司)1 粒,研磨后,加入 pH=1.8 的 B-R 缓冲溶液中,定容至 1000 mL。取定容后的溶液,运用差分脉冲伏安法进行测定。加入已知量硫酸特布他林对照品,进行回收率测定,结果见表 1。

表 1 样品测定结果

Tab. 1 The test results of samples

样品序号	浓度/(×10⁻⁶ mol/L) 测定值 1	加入量	测定值 2	回收率/%
1	4.42	2.0	6.47	98.0
2	4.39	4.0	8.41	96.7
3	4.51	6.0	10.67	102.4

3 结论

采用电化学方法研究了硫酸特布他林在石墨烯修饰玻碳电极上的电化学行为,并据此建立了硫酸特布他林电化学定量检测新方法。实验结果表明,与裸玻碳电极相比,硫酸特布他林在石墨烯修饰电极上的峰电流增加了 1 倍,且氧化是一个 2 电子 2 质子的受扩散控制的完全不可逆过程,在 1×10^{-7} ~ 3×10^{-5} mol/L 浓度范围内,差分脉冲伏安氧化峰电流与浓度呈现良好的线性关系,可用于市售博利康尼中硫酸特布他林含量的检测。该方法具有简便、稳定可靠、灵敏度高的优点,丰富了硫酸特布他林的检测手段。

[参 考 文 献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
[2] 陈效兰,杨娟,徐淑静,等. 基于纳米银对鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系的增敏作用测定硫酸特布他林[J]. 分析化学,2009,37(11):1662—1666.
[3] 严小平,方应国,李成平,等. 高效液相色谱法测定硫酸特布他林片剂含量[J]. 药物分析杂志,2010,30(2):217—219.
[4] 邓光辉,陈盛余,高静. 毛细管电泳电化学法分离检测盐酸克伦特罗、特布他林和沙丁胺醇[J]. 分析试验室,2012,31(2):25—28.
[5] 刘蕾,李可欣,史爱欣. HPLC/MS 测定人血浆中盐酸班布特罗及其代谢物特布他林的浓度[J]. 药物分析杂志,2010,21(5):317—319.
[6] YANG Wen-rong, RATINAC Kyle R, RINGER Simon P. Carbon Nanomaterials in Biosensors: Should You Use Nanotubes or Graphene[J]. Angew Chem Int Ed,2010,49:2114—2138.
[7] 董绍俊,车广礼,谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京:科学出版社,2005.
[8] 蔡铎昌. 电化学研究方法[M]. 成都:电子科技大学出版社,2005.

(上接第 87 页)

而且即使存在少量的硅烷沉淀,也不影响其处理后的防护性能。KH460 硅烷处理后的镁合金经过相同条件下的湿热试验,发生了腐蚀,其失效原因是膜层破裂。

[参 考 文 献]

[1] 康娟. 身边的化学[M]. 北京:中国林业出版社,1997.
[2] 高焕方,张胜涛,罗天元,等. AZ31B 镁合金表面锌系磷化膜制备工艺及性能研究[J]. 材料工程,2009(9):51—55.
[3] LI Lei, QU Qing, FANG Zhi-wen, et al. Enhanced Corrosion Resistance of AZ31B Magnesium Alloy by Cooperation of Rare Earth Cerium and Stannate Conversion Coating[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7: 12690—12705.
[4] 吴丹. 乙酸钠浓度对 AZ91D 镁合金锡酸盐转化膜的影响[J]. 材料保护,2011,44(5):43—44.
[5] YANG Li-hui, ZHANG Mi-lin, LIN Cun-guo, et al. Effect of Additives on Structure and Corrosion Resistance of Molybdate Conversion Coatings Deposited on AZ31B Mg Alloy[J]. Advanced Materials Research,2011,308:2458—2462.
[6] 吴海江,许剑光,郭世柏,等. 镁合金表面钼酸盐转化膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护,2010,43(10):14—16.
[7] 孙建春,兰伟,张丁非,等. AZ31 镁合金环境友好阳极氧化处理研究[J]. 材料导报 B,2011,25(1):92—94.
[8] 周慧芬. 镁合金工序间防锈[J]. 腐蚀与防护,1996(2):90.
[9] ZHU Dan-qing, VAN Ooij Wim J. Enhanced Corrosion Resistance of AA 2024-T3 and Hot-dip Galvanized Steel[J]. Electrochim Acta,2004,49:1113—1125.
[10] 曾恩, 张三平,周学杰,等. 热镀锌板表面硅烷处理耐蚀性能的研究[J]. 装备环境工程,2010,7(1):22—25.
[11] ZHU Dan-qing, VAN Ooij Wim J. Corrosion Protection of Metals by Water-based Silane Mixtures of Bis-[trimethoxysilylpropyl] Amine and Vinyltriacetoxysilane[J]. Progress in Organic Coatings,2004,49(1):42—53.
[12] MONTEMOR M F, FERREIRA M G S. Analytical and Microscopic Characterisation of Modified bis-[triethoxysilylpropyl] Tetrasulphide Silane films on Magnesium AZ31 Substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60: 228—237.
[13] 吴超云,张津. 金属表面硅烷防护膜层的研究进展[J]. 表面技术,2009,38(6):79—83.
[14] FERREIRA M G S, DUARTE R G, MONTEMOR M F, et al. Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers for Pretreatments on Galvanized Steel[J]. Electrochimica Acta, 2004,49:2927—2935.
[15] 吴超云. 镁合金基硅烷膜及阴极电泳涂层腐蚀防护研究[D]. 北京:北京科技大学,2010.
[16] ZHU Dan-qing. Corrosion Protection of Metals by Silane Surface Treatment[D]. Cincinnati: the University of Cincinnati, 2005.
[17] HONKANEN Mari, HOIKKANEN Maija, VIPPOLA Minnamari, et al. Characterization of Silane Layers on Modified Stainless Steel Surfaces and Related Stainless Steel-Plastic Hybrids [J]. Applied Surface Science,2011,257:9335—9346.