

盐酸伪麻黄碱在多壁碳纳米管修饰玻碳电极上的电催化氧化及其电化学动力学性质

孙玉琴 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 研究了盐酸伪麻黄碱 (Pseudoephedrine hydrochloride PSE) 在多壁碳纳米管修饰玻碳电极 (MWCNT/GCE) 上的电化学行为。结果表明, PSE 在 GCE 上的直接电化学氧化十分迟缓, 无氧化峰出现, 表明 PSE 在 GCE 上过电位较高, 不易直接发生氧化反应。在 MWCNT/GCE 上 PSE 氧化电流随电位正移逐渐增大, 在 0.902 V 处出现 1 个不可逆氧化峰, 表明 MWCNT/GCE 对 PSE 直接电化学氧化具有良好的催化作用。研究了实验条件对 PSE 电化学行为影响。表明 PSE 在酸性条件下无氧化峰出现, 在中性及碱性条件下出现不可逆氧化峰; 在 10~1 000 mV/s 扫描速率范围内氧化峰电流 I_{pa} 与扫描速度平方根 ($v^{1/2}$) 成正比, 表明 PSE 在 MWCNT/GCE 上的电化学氧化反应是一个受扩散控制的电极过程。同时测定了 PSE 电催化氧化电极过程动力学参数: 扩散系数 $D=3.10\times 10^{-6}$ cm²/s, 电子转移系数 $\alpha=0.94$ 电极反应速率常数 $k_s=1.48\times 10^{-3}$ /s。利用稳态电流-时间曲线测定了电流响应时间和浓度关系。结果表明, PSE 稳态电流响应信号随其浓度成比例增长, 响应时间 <5 s, 最低响应浓度为 1×10^{-5} mol/L。方法检出限低, 灵敏度高, 可用于 PSE 电化学定量测定方法。

关键词 盐酸伪麻黄碱, 碳纳米管修饰电极, 电催化氧化, 电化学动力学

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)01-0058-05

碳纳米管 (Carbon Nanotube, CNT) 因其独特的高比表面积、高电导率、稳定的化学性质以及超常的机械强度已成为世界范围内的研究热点之一^[1,2]。研究表明, 碳纳米管用作电极材料可以加速物质的电子交换^[3]。因此研究这种新型碳结构修饰电极具有十分重要的意义。

伪麻黄碱 (Pseudoephedrine hydrochloride PSE) 是麻黄碱的差向异构体, 临床所用的为盐酸伪麻黄碱 (L(+)-PSE) 可选择性收缩上呼吸道血管, 消除鼻粘膜水肿, 而对全身血管和血压的影响较弱, 与抗组胺药配伍, 可取代麻黄碱治疗感冒, 过敏性鼻炎等症状。有关 PSE 研究工作已报道的有高效液相色谱法^[4]、毛细管电泳法^[5]、气相色谱法^[6]、气相色谱-质谱联用法^[7]、紫外分光光度法^[8]、液相色谱-质谱联用法^[9]等。而 PSE 在 GCE 上的直接电化学以及在 MWCNT/GCE 上的电催化氧化及其电化学动力学性质研究迄今尚未见文献报道。在前期工作^[10-12]基础上, 本文研究了 PSE 在 MWCNT/GCE 上的电化学行为, 研究了实验条件对 PSE 电催化氧化行为影响, 运用 CC 和 CA 法测定了 PSE 电催化氧化过程动力学参数。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660A 型电化学工作站 (美国 CHI 仪器公司), 电化学测定采用三电极系统, 以 CHI104 GCE (美国 CHI 仪器公司) 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。

PSE (山东天地医药公司, 批号为 060501, $\geq 98.5\%$), MWCNT (清华大学化工系魏飞教授提供), N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 北京化学试剂公司), 其它试剂均为分析纯。在电化学测定前通高纯 N₂ 气除氧; 所用溶剂均用二次蒸馏水。

2007-02-04 收稿, 2007-06-30 修回

宁夏高等学校科学研究基金 (200623) 和宁夏大学自然科学基金 (ZR0641) 项目资助

通讯联系人: 高作宁, 男, 博士, 教授; E-mail: gaozn@nxu.edu.cn 研究方向: 电化学与表面化学

本文所涉及到的电位均为相对饱和甘汞电极 (SCE) 的电极电位。所有电化学测试均在室温下进行。

1.2 MWCNT/GCE制备

MWCNT经浓硝酸浸泡除去催化剂及其他杂质后, 用浓硝酸回流 5 h 得到羧基化的 MWCNT。取 1 mL 羧基化的 MWCNT 加入 2 mL $V(\text{DMF}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$ 水溶液中超声分散 15 min 得 0.50 g/L 均匀悬浮液。GCE 用 $0.3 \mu\text{m} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 抛光, 然后分别于丙酮和水中超声清洗, 烘干。用微量取样器移取 11 μL 上述分散液滴加在 GCE 表面, 红外灯下烘干。

2 结果与讨论

2.1 PSE 在 GCE 和 MWCNT/GCE 上的电化学行为

在 0.30 ~ 1.20 V 电位范围及 0.10 mol/L Na_2HPQ ($\text{pH} = 9.3$) 水溶液中以 50 mV/s 的扫描速率对浓度 2×10^{-3} mol/L PSE 进行循环伏安 (Cyclic voltammetry CV) 测试得到 PSE 在 GCE (图 1 曲线 a) 和 MWCNT/GCE 上的 CV 曲线 (图 1 曲线 c)。由图 1 曲线 a 可知, 在 GCE 上, 观察不到 PSE 的氧化还原峰, 表明 PSE 不能在 GCE 上直接进行电化学反应; 而在 MWCNT/GCE 上 PSE 氧化电流随扫描电位正移逐渐增大, 在 0.902 V 处出现了 1 个氧化峰, 反向扫描时没有观察到相应的还原峰 (图 1 曲线 c)。实验结果表明, MWCNT/GCE 对 PSE 的电化学氧化具有良好的催化作用, 且在 MWCNT/GCE 上 PSE 电化学氧化还原反应是一个不可逆过程。该催化氧化的原因是由于 MWCNT 上带有的羧基官能团对 PSE 起了很好的催化作用; MWCNT 本身具有较大的比表面积, 为 PSE 电催化氧化提供了较多的反应位点, 加速了 PSE 电子交换速率^[13]。在 10 ~ 1 000 mV/s 电位扫描速率范围内, 用 CV 研究了扫描速度对 PSE 电化学行为的影响 (图 2)。结果表明, 随扫描速度增加 PSE 氧化峰电位 E_{pa} 发生正移, 峰电流 I_{pa} 增大, 且峰电流 I_{pa} 与扫描速度平方根 ($v^{1/2}$) 成良好的线性关系 (图 3), 相关系数 $R = 0.9986$, 表明 PSE 在 MWCNT/GCE 上的电化学氧化反应是一个受扩散步骤所控制的电极反应过程。

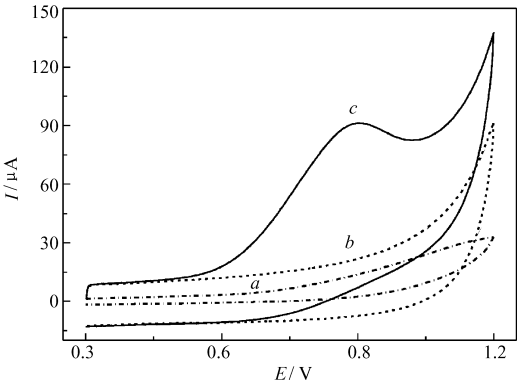


图 1 PSE 在不同电极上的循环伏安曲线
Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) MWCNT/GCE in the absence of (b) GCE in the presence of and (c) MWCNT/GCE in the presence of 2×10^{-3} mol/L PSE in 0.10 mol/L PBS ($\text{pH} = 9.3$)
Scan rate: 50 mV/s

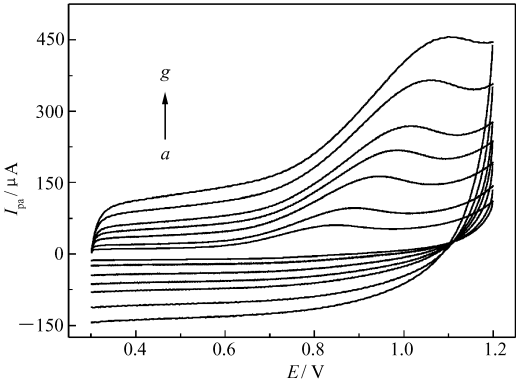


图 2 PSE 在不同扫速下的循环伏安图
Fig. 2 CV of PSE at different scan rates

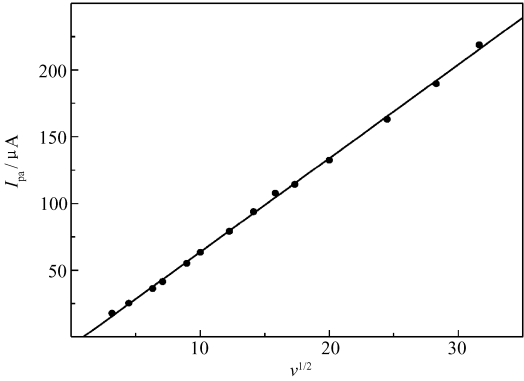


图 3 PSE 氧化峰电流 I_{pa} 与 $v^{1/2}$ 关系图
Fig. 3 Relationship between I_{pa} and $v^{1/2}$

a ~ g at 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800 mV/s, respectively
 $\alpha(\text{CPSE}) = 1 \times 10^{-3}$ mol/L

for 1×10^{-3} mol/L PSE in 0.10 mol/L PBS ($\text{pH} = 9.3$)

2 2 实验条件对 PSE在 MWCNT/GCE上电化学行为影响

用 CV研究了 MWCNT修饰剂用量对 PSE氧化峰电流的影响。结果表明,当用量由 1 μL 逐渐增加到 11 μL 时, PSE氧化峰电流逐渐增加;当从 11 μL 增加到 15 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。这是由于 GCE表面 MWCNT修饰膜厚度过大,降低了 MWCNT修饰膜的导电性能^[14],且溶剂挥发也需时间较长,故本文选择修饰剂用量为 11 μL。

在相同实验条件下研究了 PSE氧化峰电流 I_p 随其浓度变化关系。结果表明, PSE氧化峰电流 I_p 与其浓度在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系,线性方程 $I_p (\mu A) = 22\ 648.10 C + 12.58$ 相关系数 $R = 0.997\ 9$ 。当浓度 $> 1 \times 10^{-2}$ mol/L 时,峰电流与浓度的关系严重偏离线性关系。

研究了介质 pH 值 (pH 值为 2~12) 对 PSE氧化峰电位 E_p 和峰电流 I_p 影响。结果表明,在 pH 值为 2~6.5 范围内无氧化峰出现,这是因为在酸性条件下 PSE 的氧化峰与溶剂水发生分解过程的峰发生了重叠,被掩盖而未能显示^[15]。pH 值在 7~12 范围内, PSE氧化峰电位 E_p 随介质 pH 值增大发生负移,表明 PSE 电化学氧化还原反应有质子参与。而 PSE氧化峰电流 I_p 在 7~8.5 范围内基本不变,再增大 pH 值 PSE 的氧化峰电流逐渐降低。

CV 扫描 10 次 PSE 在 MWCNT/GCE 上的氧化峰电流几乎不变;平行修饰 6 次的相对标准偏差 (RSD) 为 2.85%。由此可见, MWCNT/GCE 稳定性良好。

2 3 电化学动力学性质

2 3 1 电荷转移系数 α 在 0.30~1.20 V 电位范围及扫描速率为 10~1 000 mV/s 范围内,用 CV 研究了扫描速率对 PSE氧化峰电位 E_p 影响。由实验结果得到 $E_{pa} \sim \lg v$ 关系图 (图 4), 其线性方程 $E_{pa} (mV) = 226.47 \lg v + 440.17$ 相关系数 $R = 0.995\ 5$ 。由该直线斜率求得 $\partial E_p / \partial (\lg v)$ 为 226.47 mV。

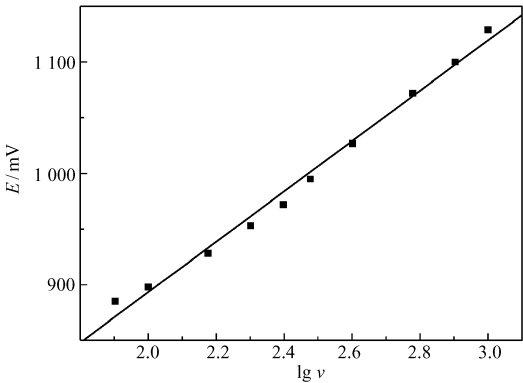


图 4 E_{pa} 与 $\lg v$ 关系图

Fig 4 Dependence of the peak potential (E_{pa}) on the scan rate in the presence of 1×10^{-3} mol/L PSE in 0.10 mol/L PBS (pH=9.3) Scan rate: 10~1 000 mV/s

根据完全不可逆扩散控制过程方程式^[16]:
$$E_p = (b \lg v) / 2 + \text{constant} \quad (1)$$
式中, b 为 Tafel 斜率, 由 $E_{pa} \sim \lg v$ 关系直线斜率可得 PSE 的 Tafel 斜率为 $b/2$ 即 $b = 2 \times \partial E_p / \partial (\lg v) = 452.94$ mV。已知 $b = 2.3 RT / n(1-\alpha) F$ (式中, T 为 298 K, n 为参与电极反应电子转移数, α 为电荷转移系数, F 为法拉第常数 96 485 C/mol), 由以上实验数据求得 $n(1-\alpha) = 0.13$ 。当 $n = 2$ ^[15] 时, $\alpha = 0.94$ 。同时也可由 PSE 氧化峰电流 I_p 与其浓度关系得到 $E_{pa} \sim \lg I_p$ 关系直线, 其线性回归方程 $E_{pa} (mV) = 443.95 \lg I_p + 87.99$ 相关系数 $R = 0.998\ 5$ 。由该直线斜率可得 Tafel 斜率 $b = 443.95$ mV。根据 $b = 2.3 RT / n(1-\alpha) F$ 计算, 同样得到 $\alpha = 0.93$ 。此结果与 $E_{pa} \sim \lg v$ 关系直线所得结果相吻合。

2 3 2 扩散系数 D 根据电位阶跃计时电量法 (CO)^[17]:

$$Q = \frac{2 n F A C D^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + Q_{ds} \quad (2)$$

以 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 为模型化合物 (在 1.0 mol/L KCl 中其扩散系数 $D = 7.6 \times 10^{-6}$ cm²/s) 测定了 MWCNT/GCE 面积 $A = 0.174$ cm²。

根据不可逆电极反应电流关系式^[18]:

$$I = 2.99 \times 10^5 n(n_e)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

由 $I_p \sim v^{1/2}$ 直线斜率 (2.49×10^{-4} A) 根据已知 A , α , C 和 n 可求得 PSE 扩散系数 $D = 3.10 \times 10^{-6}$ cm²/s。

2 3 3 电极反应速率常数 k 对于不可逆电极反应过程峰电位 E_{pa} 与扫描速度符合关系式^[18]:

$$E_p = E^{\prime} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left[0.78 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k} \right) + \ln \left(\frac{(1-\alpha)nFv}{RT} \right)^{1/2} \right] \tag{4}$$

根据 $E_{pa} \sim \ln v$ 直线截距 (1.12 V) 和已得到的 D 和 α 可计算出电极反应速率常数 $k=1.48 \times 10^{-3} / s$ 。

2.3.4 电化学反应级数 由 PSE 氧化峰电流 I_p 与其浓度关系, 依据电化学动力学原理^[19], 以 $\lg I_p$ 对 $\lg c_{PSE}$ 作图得到 $\lg I_p \sim \lg c_{PSE}$ 关系图 (图 5)。由实验结果可看出, PSE 在 MWCNT/GCE 上的 $\lg I_p$ 与 $\lg c_{PSE}$ 呈线性关系, 线性回归方程 $\lg I_p = 0.977 \lg c + 4.331$, 相关系数 $R=0.9992$ 斜率为 0.977 接近 1, 表明该电催化氧化反应对 PSE 为一级反应。

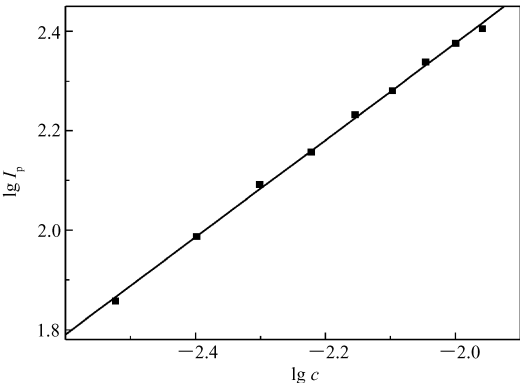


图 5 $\lg(I_p)$ 与 $\lg(c_{PSE})$ 关系图

Fig 5 Dependence of the peak current on the PSE concentration

in 0.10 mol/L PBS (pH=9.3)
Scan rate: 50 mV/s

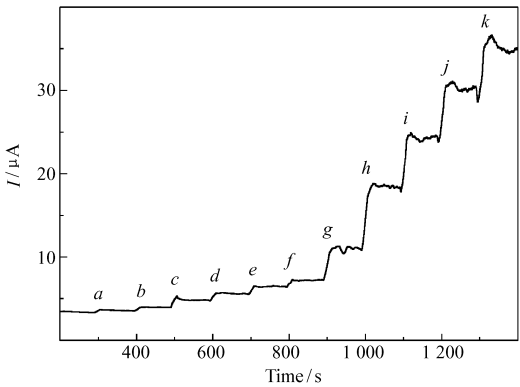


图 6 PSE 电流-时间曲线

Fig 6 Current-time response for successive additions of PSE at MWCNT/GCE

Operation potential: 1.0 V, stirring rate: 120 r/min
 $\alpha: a \sim k / (mmol \cdot L^{-1}): a: 0.01, b: 0.02, c: 0.04,$

$d: 0.06, e: 0.08, f: 0.1, g: 0.2, h: 0.4, i: 0.6, j: 0.8, k: 1.0$

在相同实验条件下, 利用稳态电流-时间曲线测定了 PSE 在 MWCNT/GCE 上的电流响应时间和浓度关系 (图 6)。图中可见, PSE 的稳态电流响应信号随其浓度成比例增长。响应时间小于 5 s。PSE 在 MWCNT/GCE 上的最低响应浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。该实验结果与 CV 法相比较, 检出限低, 灵敏度高, 说明电流响应-时间曲线测定结果可用于 PSE 的电化学定量测定分析方法。

参 考 文 献

1. Iijima S. Nature J., 1991, 354: 56
2. He JB, Chen CL, Liu JH. Sensors and Actuators B J., 2004, 99: 1
3. Wu FH, Zhao G, Wei XW. Electrochem Commun J., 2002, 4: 690
4. Gu XC, Li H, MacNair KR, Simons F, Estelle R, Simons KJ. J Pharm Biomed Anal J., 2005, 37: 663
5. Yuko T, Iwata Hiroyuki, Inoue Kenji, Kuwayama Tatsuyuki, Kanamori Kenji, Tsujikawa Hajime, Miyaguchi Tohru, Kishi Forensic Sci Intemat J., 2006, 161: 92
6. Raj SV, Kapadia SU, Argekar AP. Talanta J., 1998, 46: 221
7. YANG LiLi(杨丽丽), TU XiDe(屠锡德). Acta Pharmaceutica Sinica(药学报) [J], 1993, 25(9): 709
8. Palabiyik IM, Dinc E, Onur F. J Pharm Biomed Anal J., 2004, 34: 473
9. Ma M, Feng F, Sheng YL, Cui SJ, Liu H. J Chromatogr B J., 2007, 846: 105
10. LIANG Bin(梁斌), ZHAO YuanDi(赵元弟), GAO Zuoning(高作宁). Chinese J Anal Lab(分析实验室) [J], 2006, 25(9): 14
11. LIANG Bin(梁斌), SUN Yuqi(孙玉琴), GAO Zuoning(高作宁). Chem Res and Appl(化学研究与应用) [J], 2007, 19(1): 89
12. Bi YH, Liang B, Huang ZL, Zhao YD, Gao ZN. Indian J Chem J., 2005, 44A: 989
13. Wang JX, Li M, Shi ZJ, Li NQ, Gu ZN. Electrochim Acta J., 2001, 47: 651
14. Zeng BZ, Huang F. Talanta J., 2004, 64: 380

- 15 Platts M, Smith R B, Mould N, Davis J. *Electrochem Commun J.* 2006 **8**: 633
- 16 Gokbi S M, Zare H R. *Electroanalysis J.* 1999 **11** (17): 1 297
- 17 Adams R N. *Electrochemistry at Solid Electrode* [M]. New York: Marcel Dekker, 1969: 220
- 18 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application* [M]. New York: Wiley & Sons, 1980: 222
- 19 WU HuiHuang(吴辉煌). *Electrochemistry(电化学)* [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004: 84

Electrocatalytic Oxidation of Pseudoephedrine Hydrochloride at Multiwall Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode and Its Electrochemical Kinetics

SUN Yu-Qin YOU Wei GAO Zuo-Ning

(Key Lab of Energy Resources and Chemical Engineering College of Chemistry
and Chemical Engineering Ningxia University Yinchuan 750021)

Abstract Electrochemical behavior of pseudoephedrine hydrochloride (PSE) on multi-wall carbon nanotube modified glassy carbon electrode (MWCNT/GCE) was investigated by cyclic voltammetry (CV). The experimental results showed that the direct electrochemical oxidation of PSE was sluggish on GCE with no oxidation peaks appearing, indicating that PSE has a high overpotential and can not be directly oxidized. However, on MWCNT/GCE, its oxidation current increased with the potential shifting positive, and an irreversible oxidation peak appeared at 0.902 V, which indicated that MWCNT/GCE can catalyze the electrochemical oxidation of PSE very well. The influence of experimental conditions on the electrochemical behavior of PSE was also studied. No oxidation peaks appeared for PSE at $\text{pH} < 7.0$, whereas at $\text{pH} > 7.0$, an anodic oxidation peak appeared, which was a diffusion limited electrode reaction process; at the same time, the diffusion coefficient D , electron transfer coefficient α , and the electrode reaction rate constant k were determined to be $3.10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 0.94, and $1.48 \times 10^{-3} / \text{s}$, respectively. The experimental results of the amperometric response to time showed that current signal of the MWCNT/GCE was proportional to the PSE concentration, and the response time was less than 5 seconds, and the response concentration limit was $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. The method can be used in PSE electrochemical quantitative determination with low detection limit and high sensitivity.

Keywords pseudoephedrine hydrochloride; carbon nanotubes modified glassy carbon electrode; electrocatalytic oxidation; electrochemical kinetics