

# 微分脉冲伏安法测定头孢克洛

严金龙 许琦

(盐城工学院化学工程系 江苏盐城 224003)

**摘 要** 研究了 0.50mol/L NaOH 溶液中, 头孢克洛碱性降解产物在汞膜电极上的电化学行为, 并依此建立了头孢克洛微分脉冲伏安测定法。头孢克洛碱性降解产物在汞膜电极上具有明显的吸附性, 于  $\sim -0.85\text{V}$  (vs Ag/AgCl) 处出现一灵敏的阴极还原峰。峰高与头孢克洛的浓度在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$  范围内有良好的线性关系。方法的检出限为  $5.0 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ , 用于欣可诺中头孢克洛含量的测定, 结果满意。

**关键词** 头孢克洛 微分脉冲伏安法 测定

## Determination of Cefaclor by Differential Pulse Voltammetry

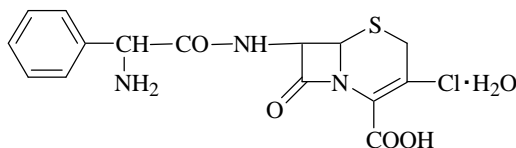
Yan Jinlong, Xu Qi

(Department of Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003)

**Abstract** In the medium of 0.50mol/L NaOH solution, a sensitive differential pulse voltammetric peak of cefaclor (CFC) at mercury film electrode at about  $-0.85\text{V}$  (vs Ag/AgCl) was found. The electrochemical behavior and reaction mechanism of this system have been studied by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry. There is a good linear relationship between the peak current and the concentration of CFC in the range of  $1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ . The detection limit of the method is  $5.0 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ . The concentration of CFC in Xinkenuo has been determined with good results by this method.

**Key words** Cefaclor, Differential pulse voltammetry, Determination

头孢克洛(Cefaclor, 简称 CFC)化学名为 7-[(氨基苯乙酰)氨基]-3-氯-8-氧-5-硫杂-1-氮杂双环[4.2.0]辛-2-烯-2-羧酸-水合物。头孢克洛抑制细菌细胞壁的合成, 对溶血性链球菌、金葡菌、肺炎球菌、埃希氏大肠杆菌、奇异变形杆菌、痢疾杆菌、克雷白氏杆菌属、流感嗜血杆菌、淋球菌等具有良好的杀菌作用。其分子结构式为:



关于 CFC 的测定方法, 仅有色谱法<sup>[1]</sup>报道, 它的电化学行为及其测定尚未见文献报道。在 0.50mol/L NaOH 溶液中, CFC 在汞膜电极上于  $\sim -0.85\text{V}$  (vs Ag/AgCl) 处出现一灵敏的阴极还原伏安峰, 峰高与头孢克洛的浓度在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$  范围内有良好的线性关系。方法的检出限为  $5.0 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ , 用于欣可诺中头孢克洛含量的测定, 结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI832 电化学分析仪(上海辰华仪器公司), 采用三电极系统, 参比电极为 Ag/AgCl, 辅助电极为光亮铂片, 工作电极为汞膜电极(自制, 面积为  $3.5\text{mm}^2$ )。SRD-1 微型磁力搅拌器(盐城工学院制)。

$1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$  的 CFC 标准溶液: 准确称取 0.0965g 的 CFC, 20mL  $5.0\text{mol/L}$  NaOH 溶解后, 加热煮沸 5min, 水定容为 250mL, 用时稀释至其它浓度。 $5.0\text{mol/L}$  NaOH 溶液: 常规配置。实验所用试剂皆为分析纯, 水为二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

取一定量的 CFC 标准溶液于 50mL 容量瓶中, 加入 5.0mL  $5.0\text{mol/L}$  NaOH 溶液, 用水稀释至刻度, 高纯  $\text{N}_2$  除氧 10min 后, 置入电极, 在 CHI832 电化学分析仪上作伏安图。控制搅拌富集时间为 30s, 静止时间为 10s, 脉冲高度 0.060V, 由 -0.5V 负向扫描至 -1.1V, 记录峰电流。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响峰电流大小的因素

2.1.1 底液的选择 分别实验了 CFC 在不同浓度和 pH 的 HCl、KCl、NaOH、Britton-Robinson 缓冲溶液(由  $0.04\text{mol/L}$  HAc、 $0.04\text{mol/L}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $0.04\text{mol/L}$  硼酸组成, 加  $0.2\text{mol/L}$  NaOH 调到所需要的 pH)、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液、HAc-NaAc 缓冲溶液中的伏安行为, 发现 CFC 仅在中性、碱性水溶液中出现还原峰, 当以  $0.50\text{mol/L}$  NaOH 溶液作为底液时, 还原峰敏锐且峰形对称(图 1)。

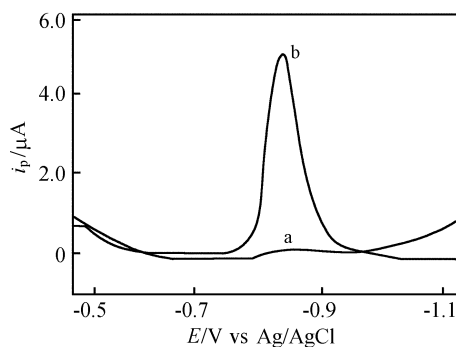


图 1 头孢克洛的微分脉冲伏安图

Fig.1 Differential pulse voltammograms of cefaclor

扫描电位 -0.50~-1.10V; 富集时间 30s; 静止时间 10s; 扫描速率 20mV/s; 振幅 60mV

a  $0.50\text{mol/L}$  NaOH; b  $1+5.0 \times 10^{-7}\text{mol/L}$  的 CFC

2.1.2 起始电位 起始电位小于 -0.5V 时, 电位越负, 峰电流越低。在 -0.3~-0.5V 范围内, 峰电流基本不变。故选择 -0.5V 作为起始电位。

2.1.3 富集时间 当 CFC 的浓度大于  $1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  时, 富集时间对峰电流无明显影响。CFC 的浓度小于  $1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  时, 峰电流随富集时间的延长而增大, 30s 后峰电流稳定不变。实验选择富集时间 30s, 静止时间为 10s 后扫描。

### 2.2 线性范围、精密度及检出限

在上述最佳条件下, 峰高与头孢克洛的浓度在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  范围内有良好的线性关系, 回归方程为  $i_p(\mu\text{A}) = 0.0483 + 6.2822c(\times 10^{-6} \text{ mol/L})$ , 相关系数为 0.986。方法的最低检出限为  $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ , 对  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  的 CFC 进行 6 次平行测定, 相对标准偏差为 2.0%。

### 2.3 干扰实验

当 CFC 的浓度为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ , 控制相对误差范围为  $\pm 5\%$  时, 500 倍 KCl、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、草酸、柠檬酸、酒石酸、葡萄糖、淀粉等不干扰测定。100 倍的组氨酸、甘氨酸、谷氨酸、脯氨酸不干扰; 50 倍的甲硫氨酸、色氨酸不干扰。

### 2.4 样品测定

将标示 CFC 含量为 0.125g/包的欣可诺干混悬剂 1 包, 用水溶解后定容至 100mL。移取适量于电解池中, 按实验方法进行测定, 结果见表 1。

表 1 样品欣可诺干混悬剂的测定结果

Tab.1 Determination results of cefaclor in samples

样品批号	标示量/mg	测得量/mg	加标量/mg	测得总量/mg	回收率/%
010815	125	132	50	181	98.0
			100	234	102.0
			150	280	98.7

$n=6$

### 2.5 机理研究

2.5.1 循环伏安法 浓度为  $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  的 CFC 在  $0.50 \text{ mol/L NaOH}$  溶液中的循环伏安图见图 2。阴极化扫描于  $\sim -0.85 \text{ V}$  出现一还原峰, 阳极扫描无氧化峰, 表明电极反应具有不可逆性<sup>[2]</sup>。富集 30s 后, 进行连续循环伏安扫描, 发现第二次峰电流明显降低, 且峰电位向正方向移动。说明该峰在汞膜电极上具有一定的吸附性。

2.5.2 线性扫描伏安法 研究了线性扫描伏安法富集时间对峰电流的影响, 结果表明, 随着富集时间的增大, 峰电流增大, CFC 具有吸附性。而且浓度越大, 到达吸附平衡的时间越短。当富集时间为 30s 时, 峰电流与扫描速率成线性关系, 表明电极过程主要受吸附速率控制<sup>[3]</sup>。

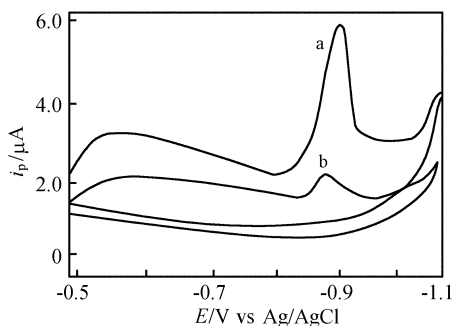


图 2 连续循环伏安图

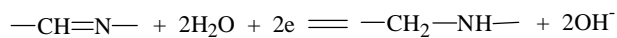
Fig.2 Repetitive cyclic voltammograms of cefaclor

扫描电位 0.50 ~ 1.10V; 静止时间 30s; 扫描速率为 100mV/s

a 第一次扫描; b 第二次扫描

2.5.3 可能的电极反应机理<sup>[4, 5]</sup> CFC 在  $0.50 \text{ mol/L NaOH}$  溶液中煮沸发生降解反应, 其降解产物中含有的电活性基团为共轭结构  $-\text{CH}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-$ , 并且前者双键  $\text{C}=\text{N}$  较后者  $\text{C}=\text{C}$  易还原。当电位

扫描至 -0.85V, 降解产物中得 2 个电子还原产生波:



#### 参考文献

- [1] 马广慈 主编. 药物分析方法与应用. 北京: 科学出版社: 2000: 572.
- [2] 杨功俊, 金利通, 冷宗周. 药学报, 1998, 7: 534~538.
- [3] 曾泳淮, 马红艳. 分析化学, 1997, 25(9): 1006~1009.
- [4] 李启隆, 陈寿爱, 尚 军. 高等学校化学学报, 1994, 15(3): 339~342.
- [5] 赫春香, 张素芬, 张淑敏 等. 分析化学, 1998, 26(11): 1327~1330.