

呋喃坦啶的吸附伏安法研究^{*}

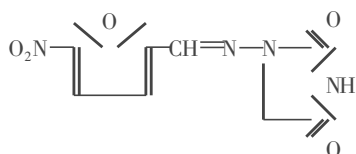
谭学才, 李 荫, 罗利军, 蔡沛祥
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了呋喃坦啶(FDT)在 0.1 mol/L HAc-NaAc (pH=4.0) 中于悬汞电极(HMDE)上的电化学行为。在 -0.1 ~ -0.5 V (vs. SCE) 内 FDT 在悬汞电极上产生一不可逆的还原电流峰, 峰电位为 -0.28 V (vs. SCE), 电流峰具有吸附特性。实验测得电极反应的电子转移数、转移系数和参与电极反应的 H^+ 数分别为 4、0.63 和 4。考察了吸附富集时间、扫速和 FDT 浓度等因素对电极过程的影响。提出了电极反应机理。建立了对 FDT 测定的吸附溶出伏安法, 峰电流与 FDT 浓度在 $8.0 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内呈线性关系, 检出限为 5.0×10^{-9} mol/L。该法用于片剂中 FDT 含量的测定, 得到满意的结果。

关键词: 呋喃坦啶; 电化学行为; 吸附伏安法

中图分类号: O657.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2004)02-0059-04

呋喃坦啶(furadantin, 又名呋喃妥因, 以下简称为 FDT) 其结构为



其相对分子质量为 238.20, 是一合成类抗菌药物, 抗菌谱较广, 口服后吸收迅速而完全, 排泄较快, 尿中排泄量可达 40% 左右。现临床常用于敏感细菌所致的尿路感染^[1]。迄今已报道的测定 FDT 的方法有间接原子吸收光谱法^[2]、分光光度法^[3]、高效液相色谱法^[4]和经典极谱法^[5]。有关 FDT 的电极过程机理未曾见报道。本文对 FDT 在悬汞电极上的电化学行为及反应机理作了详细研究, 并提出了快速测定 FDT 的吸附伏安法。本法与其他分析技术相比具有仪器简单、灵敏和快速等特点。该法用于片剂中 FDT 含量的测定, 得到满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JP-303 型极谱分析(成都仪器厂); JM-01 型悬汞电极(江苏电分析仪厂); pH211 型哈纳酸度计(北京哈纳科仪有限公司)。

1.0×10^{-3} mol/L FDT 储备液: 准确称取 23.8

mg FDT 标准品(中国药品生物制品检定所), 用无水乙醇溶解定容至 100 mL 棕色容量瓶中, 置于冰箱中保存备用, 其他试剂均为分析纯。二次石英亚沸蒸馏水。

1.2 实验方法

取适量 FDT 置于 10 mL 带刻度试管中, 加入 1 mL 1 mol/L HAc-NaAc (pH 4.0) 溶液, 加水稀释至刻度并摇匀。转入电解池中, 通入高纯 N_2 除 O_2 8 min。以悬汞电极为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 于 -0.10 V 富集一定时间, 阴极化方向扫描记录伏安曲线。

2 结果与讨论

2.1 FDT 的循环伏安图

FDT 在 0.1 mol/L HAc-NaAc (pH 4.0) 底液中, -0.1 ~ -0.5 V 范围内的循环伏安图见图 1。由图 1 可见, 正扫有一还原峰, $E_p = -0.28$ V (vs. SCE), 反扫时无氧化峰, 说明电极反应是不可逆的, 连续扫描时第二次的峰电流比第一次要小得多, 说明 FDT 具有明显的吸附性, 可通过适当预富集提高测定的灵敏性。

2.2 实验条件的选择

2.2.1 支持电解质的选择 分别用 0.1 mol/L HCl-NaAc, KCl, $NH_3 \cdot NH_4Cl$, NaOH 等为支持电解质进

* 收稿日期: 2003-10-23

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(011105); 广西壮族自治区自然科学基金资助项目(0141037, 0342018, OHHX00002)

作者简介: 谭学才(1964年生), 男, 博士研究生, 副教授, 工作单位为广西民族学院化学与生态工程学院;

通讯联系人: 蔡沛祥; E-mail: caipx@21cn.com

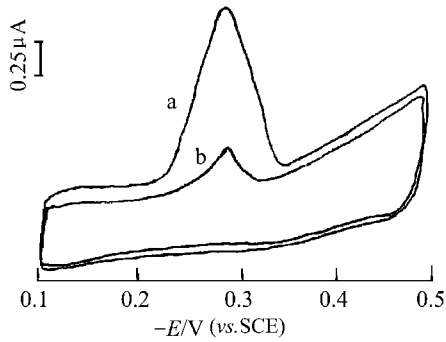


图 1 FDT 的连续循环伏安图

Fig. 1 Repetitive cyclic voltammograms of FDT

(a) 第一峰; (b) 第二峰

0.1 mol/L HAc-NaAc (pH 4.0), 1.0×10^{-7} mol/L FDT,
 $v = 100$ mV/s $t = 30$ s

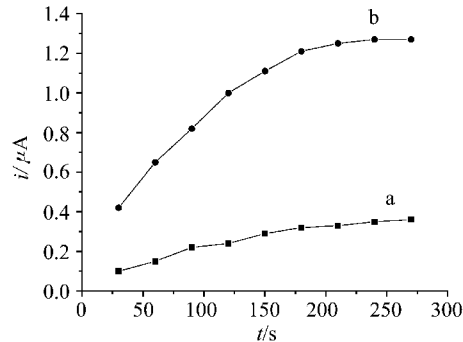


图 2 富集时间的影响

Fig. 2 Effect of accumulation time on peak current

(a) 1.0×10^{-7} mol/L FDT;

(b) 5.0×10^{-7} mol/L FDT; 1 mol/L HAc-NaAc (pH 4.0); $v = 100$ mV/s

行实验, 结果表明, FDT 在酸性、中性和弱碱性溶液中均有还原峰, 而在强碱性溶液中无还原峰, 其中以 HAc-NaAc 为支持电解质时, 峰形和峰高最好。当 HAc-NaAc 的总浓度在 0.02 ~ 0.20 mol/L 之间时, 峰电流基本不变, 故选 0.10 mol/L HAc-NaAc 为支持电解质。

2.2.2 pH 的影响 在 HAc-NaAc 的浓度为 0.1 mol/L 时, 考查在其缓冲范围内 (pH 3.7 ~ 5.7) 对测定 FDT 峰电流的影响。结果表明, pH 值在 3.7 ~ 5.3 之间峰电流几乎不变, 在 pH 值大于 5.3 之后, 峰电流略有降低的趋势, 本文选 pH 4.0 的条件下进行测定。

2.2.3 富集电位的影响 当富集电位在 0 ~ -0.2 V 之间时, 峰电流较大且基本不变, 故选起始电位为 -0.10 V。

2.2.4 稳定性及重现性试验 溶液配制后在 4 h 内多次测定, 峰电流基本不变化。对 5.0×10^{-7} mol/L FDT 进行 10 次测定, 其测定值的 RSD 为 2.3%。表明该体系的稳定性及重现性较好。

2.3 FDT 的吸附伏安行为研究

2.3.1 富集时间对峰电流的影响 如图 2 所示, 峰电流先是随着富集时间的延长而增大, 这是吸附体系的明显特征^[9]。但当富集到一定时间后, 峰电流即达到一定值, 不再随着富集时间的增大而增大, 说明已达到了饱和和吸附。实验表明不同浓度的 FDT 达到饱和吸附所需时间是不一样的。浓度大, 所需时间短, 浓度小则所需时间长。

2.3.2 富集时间和扫描速度对电极过程的影响 研究表明, 电极过程与富集时间 t_{ac} 和扫描速度 v 相关。当 $t = 0$ s 时, i_p 与 $v^{1/2}$ 成直线关系 (图 3a, 曲线 1), 说明 FDT 此时在电极上的还原主要由扩

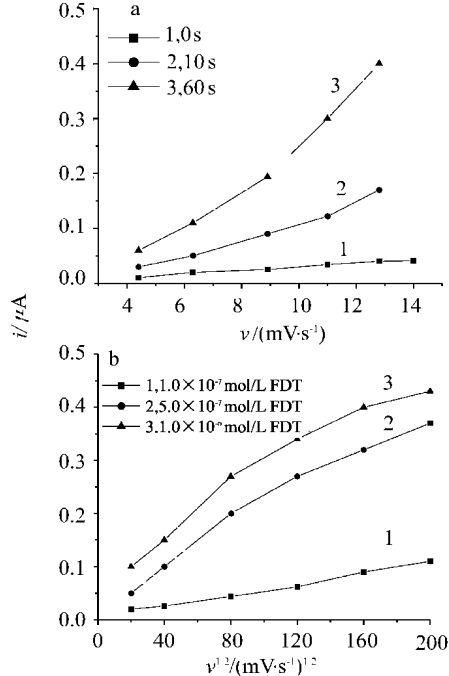


图 3 富集时间和扫描速度对峰电流的影响

Fig. 3 Effect of scanning rate on peak current

a: $i_p \sim v^{1/2}$, 1.0×10^{-7} mol/L FDT;

b: $i_p \sim v$, $t = 10$ s

散控制。当 $t = 10$ s 时 i_p 与 $v^{1/2}$ 已不成直线关系, 而是随着 $v^{1/2}$ 的增大略微向上的弯曲 (图 3a, 曲线 2), 说明此时 FDT 的还原已开始表现为吸附特征。当 $t = 60$ s 时, i_p 与 $v^{1/2}$ 的关系更加偏离直线向上弯曲 (图 3a, 曲线 3), 吸附特征更加明显, 也即电极过程主要受吸附控制。固定同一富集时间, $t_{ac} = 10$ s, 当 FDT 浓度较小时, i_p 与 v 成直线关系 (图 3b, 曲线 1), 说明电极反应几乎完全由吸附控制。而当 FDT 的浓度较大时, i_p 与 v 关系偏离直线向下弯曲 (图 3b, 曲线 2), 说明 FDT 的还

原已不完全由吸附态的 FDT 所贡献。当 FDT 的浓度更大时， i_p 与 v 关系曲线向下弯曲得更明显（图 3b，曲线 3），说明此时扩散来的 FDT 还原的影响已突现出来^[6]。

2.3.3 FDT 浓度的影响 当 c (FDT) 较小时， i_p/c (FDT) 值较大，随着 c (FDT) 的增加， i_p/c (FDT) 迅速减小而趋于稳定（图 4）。当 c (FDT) 大于 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时 i_p/c (FDT) 基本不变。这表明，随 c (FDT) 的增加总电流中吸附电流所占比例越来越小，而扩散电流所占比例越来越大。电极过程由吸附控制逐渐过渡到扩散控制。研究表明，对于本实验体系，其电极过程是 t_{acc} 、 v 和 FDT 浓度等因素综合影响的结果。在较小的 c (FDT)，较快的 v 和长的 t_{acc} 条件下，电极过程主要为吸附控制，而较大的 c (FDT)，较慢的 v 和较短的 t_{acc} 条件下，体系则

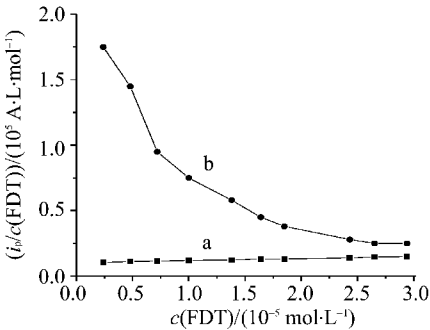


图 4 FDT 浓度对峰电流的影响

Fig. 4 Effect of concentration of FDT on peak current

a: $t = 0 \text{ s}$ b: $t = 30 \text{ s}$

0.1 mol/L HAc-NaAc (pH 4.0), $v = 100 \text{ mV/s}$

以扩散为主即电极过程主要为扩散控制过程^[7]。

2.4 有关参数的测定

2.4.1 电极反应电子数的测定 按文献 [6] 的方法，电位控制在 -0.30 V ，电解时间为 3 h ，对 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 FDT 进行整体电解。设置当电流降到起始电流的 5% 时为电解终点并记录电解电量，同样条件下记录纯底液电解所消耗的电量，由以上二者之差即可求得纯样品电解所消耗的电量 ΔQ 。根据法拉第电解定律 $n = \Delta Q / (FCV)$ 即可求得电极反应的电子数。平行作 3 次，测得电子数 n 分别为 3.90, 3.98, 3.86，平均值为 3.91，可认为 $n = 4$ 。

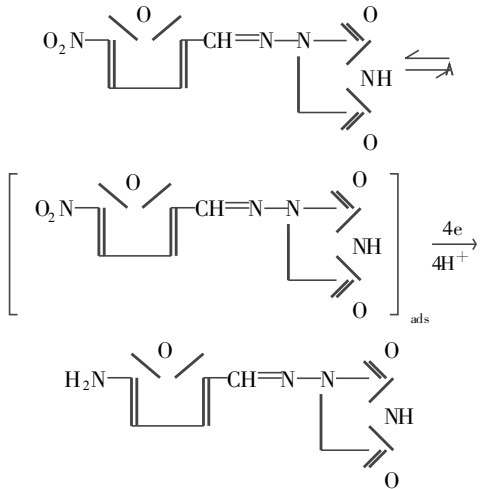
2.4.2 体系 αn 和 α 的测定 对于不可逆的吸附波，其线性扫描极谱法的半峰宽为 $W_{1/2} = 62.5 / \alpha n$ (25°C)^[8]，据此可求得 αn 值。本实验中测得 FDT 浓度分别为 5×10^{-7} , 8×10^{-7} , 2.0×10^{-6} , $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时的 $W_{1/2}$ 分别为 25、26、25、27，平均值为

25.75，求得 αn 为 2.52，因 $n = 4$ ，求得 $\alpha = 0.63$ 。

2.4.3 参与电极反应的 H^+ 数 实验中改变 pH (2~7)，作 $E_p \sim \text{pH}$ 曲线，得其斜率 $dE_p/d\text{pH} = 0.94$ ，对于不可逆过程， $dE_p/d\text{pH} = 0.059x / \alpha n$ ，式中 x 即为参与电极反应的 H^+ 数^[9]，本文中 $\alpha n = 2.52$ ，代入上式求得 $x = 3.98$ ，可认为有 4 个 H^+ 参与了电极反应。

2.5 电极反应机理的推断

FDT 分子结构的呋喃环和氢化咪唑环中的 2 个内酰胺均较稳定，一般情况下不易还原。在汞电极上有可能被还原的只有 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CH}=\text{N}-$ 。根据文献 [10] 结合前面的实验结果，在酸性溶液中， $-\text{NO}_2$ 比 $-\text{CH}=\text{N}-$ 更易还原，故可推断在所观察的电位范围内 ($-0.1 \sim -0.5 \text{ V}$)，还原峰是 $-\text{NO}_2$ 还原所致。由此，电极反应可表示为：



3 应用

实验表明，FDT 具有明显的吸附性，可用吸附伏安法测定 FDT 的含量。测定的最佳条件为 0.1 mol/L HAc-NaAc (pH 4.0) 为支持电解质，富集电位为 -0.1 V (vs. SCE)，扫描电位范围为 $-0.1 \sim -0.5 \text{ V}$ ，扫描富集时间的 60 s，扫描速度 $v = 100 \text{ mV/s}$ ，在此条件下的工作曲线范围为 $8.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，检出限为 $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。将该法用于 FDT 片剂的测定（北京制药厂，片剂标示量为 50 mg），用标准加入法 3 次测定结果分别为 49.3, 49.8, 50.1 mg，平均值 49.7 mg，与药片的标示量相符，方法的 RSD 为 2.1%，回收率在 94.8%~103.5% 之间，表明该法准确可靠。

参考文献:

[1] 王汝龙, 原正平. 化工产品手册(药物)[M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 173~175.
[2] 谢志海, 王亚婷, 郎惠云. 流动注射-原子吸收法间接

测定呋喃妥因[J]. 分析化学, 2003, 31(1): 66—69.

[3] 万新祥, 张立, 陈楚成. 二阶导数光谱法测定尿中呋喃妥因的浓度[J]. 药学实践杂志, 1995, 13(5): 303—305.

[4] ALEXANDER L, PETER Z, WOLFGANG L. Detemination of the metabolites of nitrofurantoin in animal tissue by high performance liquid chromatography-tandem massspectrometry[J]. J Chromogr A, 2001, 939: 49—58.

[5] ALFONSO M, MARIA I, TORA L, et al. Polarographic behaviour and detemination of nitrofurantoin, chloramphenicol and related compounds[J]. Analyst, 1984, 109: 633—636.

[6] TAN X C, HU J B, LI Q L. Adsorptive stripping voltammetry of bleomycin[J]. Analyst, 1997, 122: 991—994.

[7] 李启隆, 谭学才, 胡劲波. 抗癌药物博来霉素伏安行为及反应机理研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(1): 37—41.

[8] 张祖训, 汪尔康. 电化学原理和方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 538.

[9] 丁世家, 张祖训. 线性变位极谱法研究(X V)——铜(II)-L-肾上腺素配位吸附波[J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(5): 598.

[10] 赵敏, 胡劲波, 来永春, 等. 离子注入 Ni-C 修饰电极伏安法测定痢特灵[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1997, 33(4): 517—520.

Adsorption Stripping Voltammetry of Furadantin

TAN Xue cai, LI Yin, LUO Li jun, CAI Pei xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In 0.1 mol/L HAc-NaAc (pH 4.0) solution, a sensitive reduction wave of furadantin was observed on the surface of HMDE. The peak potential is -0.28 V (vs. SCE). The reduction wave was shown to be irreversible with adsorptive characteristics. Some electrochemical parameters such as electron transfer numbers ($n=4$), transfer coefficient ($\alpha=0.63$) and proton numbers ($n=4$) were determined respectively. Effects of preconcentration time, scanning rate, and concentration of the FDT on the electrode process and the electrode reaction mechanism of FDT were studied by means of linear sweep and cyclic voltammetry. The linear range between the peak current and the concentration of furadantin is $8.0\times 10^{-9}\sim 1.0\times 10^{-6}\text{ mol/L}$. The detection limit is $5.0\times 10^{-9}\text{ mol/L}$. This method has been used to determine the content of furadantin in medical tablets.

Key words: furadantin; electrochemical behavior; adsorption stripping voltammetry