

## 分析测试

# 电化学法检测克拉霉素的研究

秦洪伟<sup>1\*</sup>, 刘妍<sup>2</sup>

(1.常州纺织服装职业技术学院纺织学院, 江苏常州 213164;  
2.渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013)

**摘要:**通过滴涂法和恒电位电聚合法将多壁碳纳米管(MWCNTs)和3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT)修饰到玻碳电极表面,制备出多壁碳纳米管聚3,4-乙炔二氧噻吩复合修饰电极(MWCNTs-PEDOT/GCE),采用差分脉冲伏安法(DPV)逐步对克拉霉素(CAM)的检测条件进行优化。结果显示,以pH=7.0的磷酸盐缓冲溶液(PBS)为支持电解质,CAM在MWCNTs-PEDOT/GCE上呈现良好的电化学响应,在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L范围内,电化学响应情况与CAM浓度呈明显的线性关系。

**关键词:**多壁碳纳米管;3,4-乙炔二氧噻吩;电化学法;克拉霉素

中图分类号:X132;O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0233-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.044

## Study on detection of clarithromycin by electrochemical method

QIN Hong-wei<sup>1\*</sup>, LIU Yan<sup>2</sup>

(1.School of Textile, Changzhou Vocational Institute of Textile and Garment, Changzhou 213164, China;  
2.College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**Abstract:** Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and 3,4-ethylene dioxythiophene (EDOT) are modified onto the surface of glass carbon electrode through drip coating and potentiostatic electro-polymerization methods to prepare MWCNTs-PEDOT/GCE. Differential pulse voltammetry (DPV) method is employed to optimize the detection conditions of clarithromycin (CAM) step by step. It is shown that CAM has a good electrochemical response on MWCNTs-PEDOT/GCE when phosphate buffer solution (PBS) with a pH of 7.0 is used as the supporting electrolyte. The electrochemical response exhibits a significant linear relationship with the concentration of CAM within  $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>.

**Key words:** multi-walled carbon nanotubes; 3,4-ethylene dioxythiophene; electrochemical method; clarithromycin

克拉霉素 (clarithromycin, CAM) 是大环内酯类抗生素药物,是红霉素的衍生物,有较强的稳定胃酸和抗氧化能力,常用于治疗上、下呼吸道感染,皮下软组织感染等<sup>[1]</sup>。这类药物的大量使用,特别是在医疗保健和农业领域,可导致其释放到地表水中,促进环境中药物污染物耐药性的发展,并可能导致人类健康风险。地表水中 CAM 一类的药物残留也可能产生其他意想不到的后果,如对生物群的多个营养层,特别是藻类的潜在负面影响,以及可能破坏植物的光合作用<sup>[2-3]</sup>。因此,药物污染物的存在有可能破坏自然食物网的稳定,造成生态问题。此外,人类摄入地表水中的 CAM 一类药物残留会引起过敏反应,或通过与肠道细菌的相互作用导致消化问题,这些残留物可通过多种途径始终在环境中存在,

包括人类或动物的粪便、尿液,丢弃到垃圾填埋场的产品的直接处置<sup>[4-5]</sup>。

碳纳米管是由 sp<sup>2</sup> 杂化碳原子组成的无缝中空管,根据管壁的层数可分为单壁碳纳米管(石墨烯层数为 1 层)和多壁碳纳米管<sup>[6]</sup>。表面含有疏水基团和共轭键,可以和含有 π 共轭键的有机物发生化学反应生成新的电极修饰材料<sup>[7]</sup>。电化学聚合法合成 PEDOT 是利用电极电位发生聚合反应,推动了 EDOT 单体发生氧化还原反应,并在电极表面生成具有导电性的聚合物薄膜<sup>[8]</sup>,原理是 3,4-乙炔二氧噻吩单体在聚合反应中失去电子,形成的阴离子掺入到共轭链的主干上,以此达到电荷守恒<sup>[9]</sup>。复合材料结合二者的优点,具有径向尺度小、比表面积大、机械强度高和优异的电化学性能等优势,因此在

收稿日期:2022-08-24;修回日期:2023-04-26

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351);辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目(面上项目)(LJKZ1031)

作者简介:秦洪伟(1983-),男,博士,副教授,研究方向为纳米修饰电极的制备和环境污染物及其毒性电化学检测方法研究,通讯联系人, qin-hw037@163.com。

环境、药物分析和电化学检测分析等方面具有广阔的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

EC550 电化学工作站(天津高仕睿联光电科技有限公司);三电极系统:玻碳电极( $\Phi = 3 \text{ mm}$ )、铂电极、饱和甘汞电极;KQ5200E 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);PHS-3E 型酸度计(上海佑科仪器仪表有限公司);JJ224BC 电子天平(美国双杰检测仪器厂);20  $\mu\text{L}$  微量移液器(大龙兴创实验仪器有限公司)等。

3,4-乙炔二氧噻吩,质量分数 $\geq 99\%$ (阿拉丁科技有限公司);碳纳米管粉末,质量分数 $\geq 99\%$ (南京先丰纳米材料科技有限公司);克拉霉素,质量分数 $\geq 98\%$ (北京百灵威科技有限公司);磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氢氧化钠、浓盐酸、铁氰化钾、亚铁氰化钾、无水乙醇、磷酸、硼酸、柠檬酸、柠檬酸钠、乙酸和乙酸钠(天津市光复科技发展有限公司);实验所需试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 电极的制备

分别使用 3 种不同直径(1.0、0.3、0.05  $\mu\text{m}$ )的氧化铝粉末,对玻碳电极(GCE)进行预处理,待电极表面光滑如镜,置于浓度为 5.0 mmol/L(含 0.1 mol/L 氯化钾)的铁氰化钾溶液中进行循环伏安扫描测定,满足使用要求后,将上述电极分别置于二次蒸馏水、无水乙醇中超声清洗 3~4 min,乙醇挥发后待用。

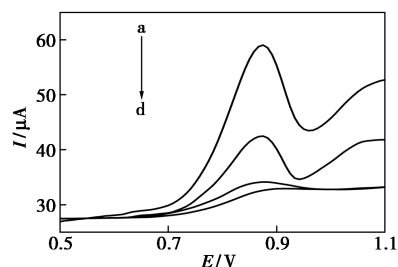
使用微量移液器吸取一定量酸化后的 MWCNTs 修饰液,滴加到 GCE 表面,在红外灯下烤干,即制得 MWCNTs/GCE,再将其置于上述配置好的 EDOT 分散液中,利用恒电位聚合法制得多壁碳纳米管聚 3,4-乙炔二氧噻吩复合修饰电极(MWCNTs-PEDOT/GCE)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 克拉霉素在不同修饰电极上的电化学响应

为了验证 MWCNTs-PEDOT/GCE 具有更优异的电活性,将 GCE、PEDOT/GCE、MWCNTs/GCE、MWCNTs-PEDOT/GCE 置于以 PBS 为缓冲溶液  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的 CAM 溶液中进行差分脉冲伏安检测,结果如图 1 所示。由图可知,CAM 溶液在

MWCNTs-PEDOT/GCE 上的氧化峰电流值最大,峰形更明显、尖锐,GCE、PEDOT/GCE、MWCNTs/GCE 3 种电极扫描电化学信号较弱。表明 MWCNTs-PEDOT/GCE 电化学响应优于其他 3 种电极,具有更大的电信号响应能力和更强的电活性。

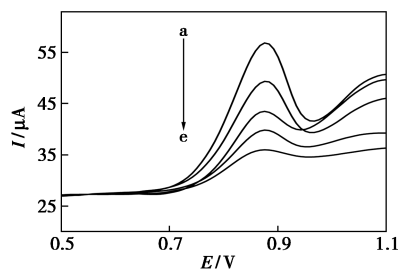


a~d: MWCNTs-PEDOT/GCE, MWCNTs/GCE, PEDOT/GCE, GCE

图 1 CAM 在不同电极上的差分脉冲伏安图

### 2.2 EDOT 浓度和聚合膜厚度对克拉霉素氧化峰电流的影响

利用差分脉冲伏安法考察了不同浓度的 EDOT 分散液对  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  CAM 溶液在 MWCNTs-PEDOT/GCE 表面的电化学响应情况,结果如图 2 所示。由图可知,EDOT 分散液的浓度对检测 CAM 氧化峰电流值大小有一定影响,随着 EDOT 分散液浓度逐渐变大,待测物的氧化峰电流值呈现先增大后减小的趋势,当浓度为 0.1 mol/L 时出现最大的氧化峰电流值。EDOT 溶液的电聚合时间直接影响聚合膜的厚度,电聚合时间越长,电极表面聚集的 EDOT 分子越多,聚合膜越厚。在相同的条件下,0 V 为恒定电位,采用时间-电流法探讨了 MWCNTs/GCE 在 0.1 mol/L EDOT 修饰液中电聚合时间 200~600 s 范围内对  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  CAM 溶液的氧化峰电流大小的影响。结果表明,电聚合时间为 400 s 时,氧化峰电流值最大,继续增加电聚合时间发现,峰电流逐渐变小,这可能是阻碍了电子传递的原因导致的。因此选择 0.1 mol/L 为最佳修饰浓度,400 s 为最佳电聚合时间。



a~e: 0.1, 0.2, 0.3, 0.05, 0.4 mol/L

图 2 EDOT 浓度对克拉霉素氧化峰电流值的影响

### 2.3 支持电解质及其 pH 对克拉霉素氧化峰电流的影响

在其他条件不变的情况下,分别以 0.1 mol/L 的 PBS、乙酸-乙酸钠、氢氧化钠-磷酸二氢钾、柠檬酸-柠檬酸钠、B-R 和柠檬酸-磷酸氢二钠作为支持电解质,采用差分脉冲伏安法分别研究了不同缓冲体系对  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 CAM 溶液电化学检测氧化峰电流值的影响。结果表明,CAM 在 PBS 溶液中有最好的氧化峰峰形和最大的峰电流值,因此选择 PBS 缓冲溶液作为本研究的支持电解质溶液。采用同样的方法探讨了 0.1 mol/L PBS 溶液的 pH 在 4.0~10.0 范围内对相同浓度的 CAM 溶液氧化峰电流大小的影响(图 3)。由图可以看出,pH 在 4.0~7.0 范围内,氧化峰电流值逐渐增大,这可能是由于参与反应的质子数较少,有利于在较高的 pH 下进行电化学氧化反应<sup>[10]</sup>,继续增大 pH,则峰电流变小,并且随着溶液 pH 的增加,氧化峰电位值向负方向移动。当 pH 在 4.0~10.0 范围内,检测到 CAM 溶液的氧化峰电位值呈线性变化,线性方程为  $E_p(\text{V}) = -0.0585\text{pH} + 1.2875$  ( $r = 0.9974$ ),斜率为 58.5 mV/pH,该值接近能斯特值(59.0 mV/pH),说明参与反应的质子数量和电子数量相同<sup>[11]</sup>。

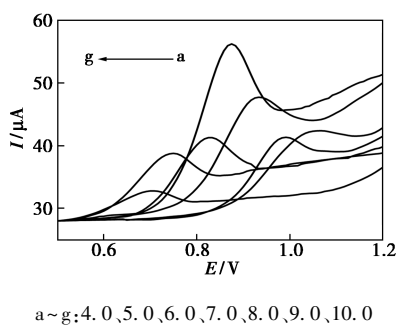
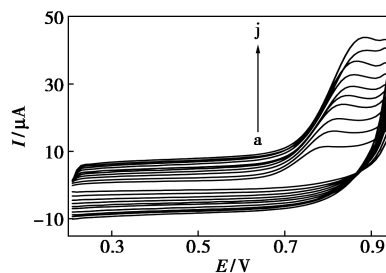


图 3 不同 pH 对克拉霉素氧化峰电流的影响

### 2.4 扫描速度对克拉霉素检测的影响

探究不同扫描速度对待测物氧化峰电流大小的影响有助于确定反应过程是吸附还是扩散控制的。在最优实验条件下,采用循环伏安法考察了扫描速度在 40~220 mV/s 范围内  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L CAM 溶液氧化峰电流的变化情况,如图 4 所示。由图可知,随着扫描速度的增加,峰电流值有所提高,该过程只出现 1 个氧化峰并没有还原峰,同时氧化峰电位明显有向正方向移动的趋势,这表明该反应不可逆<sup>[12]</sup>。从图中可以看出,CAM 溶液氧化峰电流值与一定范围内的扫描速度有良好的线性关系,得到线性方程为  $I_p = 0.1736v + 5.4761$ ,  $r = 0.9985$ ,这说

明 CAM 在 MWCNTs-PEDOT/GCE 表面的反应是不可逆的吸附控制过程<sup>[13]</sup>。氧化峰电位值与扫描速度的对数呈线性关系,线性方程为  $E_p = 0.0564 \ln v + 0.5818$  ( $r = 0.9977$ ),对于不可逆反应,可利用 Laviron 方程估算出 CAM 在 MWCNTs-PEDOT/GCE 表面的电子转移数目为 1<sup>[14]</sup>。

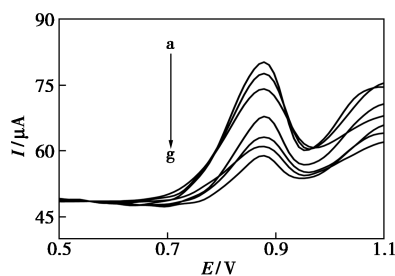


a~j: 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 mV/s

图 4 不同扫速下克拉霉素的循环伏安曲线

### 2.5 克拉霉素在 MWCNTs-PEDOT/GCE 表面的电化学检测

在最优实验条件下,采用差分脉冲伏安法检测不同浓度的 CAM 在 MWCNTs-PEDOT/GCE 表面的电化学响应,如图 5 所示。由图可知,在  $4.0 \times 10^{-6}$  ~  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内,CAM 氧化峰电流值随着浓度的增加而增大,且电化学响应与 CAM 浓度间有明显的线性关系(图 6),线性方程为  $I_p = 0.1749C + 6.6692$ ,  $r = 0.9985$ ,检测下限为  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L。



a~g:  $1.0 \times 10^{-4}$ ,  $8.0 \times 10^{-5}$ ,  $6.0 \times 10^{-5}$ ,  $4.0 \times 10^{-5}$ ,  $2.0 \times 10^{-5}$ ,  $1.0 \times 10^{-5}$ ,  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L

图 5 不同浓度克拉霉素的差分脉冲伏安图

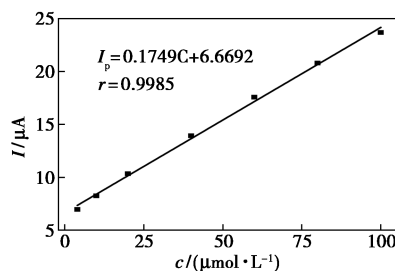


图 6 克拉霉素浓度与氧化峰电流值的线性关系图

## 2.6 克拉霉素在 MWCNTs-PEDOT/GCE 表面的电化学检测

在最优实验条件下,采用差分脉冲伏安法对 MWCNTs-PEDOT/GCE 的稳定性进行研究。将修饰好的电极放入冰箱中密封保存 7 d,再用该电极对  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的 CAM 溶液进行检测,测量值为原始氧化峰电流值的 95.6%,表明 MWCNTs-PEDOT/GCE 的稳定性良好。用同一支复合修饰电极对 CAM 溶液平行测定 7 次,RSD 为 2.83%,研究结果表明该电极有较好的可重复性。以 MWCNTs-PEDOT/GCE 为工作电极,采用差分脉冲伏安法对 CAM 溶液进行加标回收实验,测定结果如表 1 所示,结果表明该方法可用于实际样品中 CAM 的分析。

表 1 模拟样品的测定结果及回收率 ( $n=7$ )

样品名称	模拟样品/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	标准溶液/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标后浓度/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测量值/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	平均回收率/%
克拉霉素	10	50	18	17.52~18.67	102.53
	20	50	26	25.74~26.48	100.31
	30	50	34	33.39~34.26	101.14

## 3 结论

本研究通过简单的滴涂法和恒电位电聚合法制备了 MWCNTs-PEDOT 复合材料修饰电极,该电极可用于水环境中微量 CAM 的测定。探讨了 CAM 在 MWCNTs-PEDOT/GCE 表面的电化学行为及最优检测条件,在最优实验条件下, $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 浓度范围内,CAM 氧化峰电流值与浓度的线性方程为  $I_p = 0.1749C + 6.6692$ ,  $r = 0.9985$ ,检测下限为  $5.0 \times 10^{-7}$  mol/L。该复合电极无需复杂的预处理即可在样品中检测较低浓度的 CAM。因此,该方法具有简单、廉价和性能稳定等优点。

### 参考文献

- [1] Choi S J, Sang B K, Lee H Y, *et al.* Column-switching high-performance liquid chromatographic determination of clarithromycin in human plasma with electrochemical detection [J]. *Talanta*, 2001, 54 (2): 377-382.
- [2] Mirzaei R, Mesdaghinia A, Hoseini S S, *et al.* Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran; Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk [J]. *Chemosphere*, 2019, 221 (12): 55-66.
- [3] Polianciuc S I, Gurzu A E, Kiss B, *et al.* Antibiotics in the environment: Causes and consequences [J]. *Medicine and Pharmacy Reports*, 2020, 93 (3): 231-240.
- [4] Dong W, Huang Z, Yang K, *et al.* Relationships between antibiotics and antibiotic resistance gene levels in municipal solid waste leachates in Shanghai, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (7): 4122-4128.
- [5] Larsson D G J. Pollution from drug manufacturing: Review and perspectives [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2014, 369 (1656): 20130571.
- [6] 曹伟,宋雪梅,王波,等.碳纳米管的研究进展[J].材料导报,2007,21(S1):77-82.
- [7] 段平洲,黄鸽黎,胡翔.SnO<sub>2</sub>-Sb/碳纳米管复合电极的制备及催化降解低浓度头孢他啶[J].环境化学,2019,38(5):991-998.
- [8] 张雯玉.聚(3,4-乙烯二氧噻吩)基电极的电化学电容性能研究[D].太原:山西大学,2020.
- [9] 高素华,沈浩德,李红姬.聚3,4-乙烯二氧噻吩/石墨烯/钛电极的制备及其电化学性能[J].无机化学学报,2019,35(7):1176-1182.
- [10] Shetti N P, Malode S J, Malladi R S, *et al.* Electrochemical detection and degradation of textile dye Congo red at graphene oxide modified electrode [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 146: 387-392.
- [11] Nagaraj P, Deepti S, Shweta J, *et al.* Electrooxidation and determination of flufenamic acid at graphene oxide modified carbon electrode [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2017, 9: 107-113.
- [12] 许光日,范世鸽,陈昌国.金电极上苯二酚异构体的电化学性质及同时测定[J].应用化学,2013,30(5):573-577.
- [13] Talebpour Z, Maesum S, Jalali-Heravi M, *et al.* Simultaneous determination of theophylline and caffeine by proton magnetic resonance spectroscopy using partial least squares regression techniques [J]. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2003, 19 (7): 1079-1082.
- [14] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1974, 52 (3): 355-393. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>