

镍(II)、锰(II)、钴(II)与诺氟沙星配合物的 荧光特性研究

朱明芳^① 龙宁 黄庆华 赖慧茹 黄晓文

(广东药学院药科学院分析化学教研室 广州市大学城 510006)

摘 要 荧光分光光度法研究了镍(II)、锰(II)、钴(II)与诺氟沙星配合物的荧光光谱特性。发现镍(II)、锰(II)、钴(II)与诺氟沙星产生的配合物在 pH 6.0 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 的缓冲溶液中均使诺氟沙星的荧光猝灭。确认镍(II)、锰(II)、钴(II)与诺氟沙星产生的配合物的组成分别为 2:1、1:1、1:1。用锰与诺氟沙星配合物体系测定诺氟沙星滴眼液的含量, 相对标准偏差为 0.60%—1.1%, 回收率为 98.87%—102.7%, 结果令人满意。

关键词 镍(II), 锰(II), 钴(II), 诺氟沙星, 荧光分光光度法。

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)03-0584-03

1 前言

诺氟沙星(Norflxacin, N FL X)亦称氟哌酸, 为第三代喹诺酮类抗菌药物。由于具有抗菌谱广, 作用强等特点, 是临床应用最广泛的喹诺酮类药物之一。诺氟沙星的测定方法有高效液相色谱法^[1-3]、分光光度法^[4, 5]、非水滴定法^[6]、荧光法^[7-10]等。诺氟沙星与镍(II)、锰(II)、钴(II)配合物的荧光特性未见报道。本文研究了在 pH 6.0 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 的缓冲溶液中, 诺氟沙星与镍(II)、锰(II)、钴(II)形成的配合物的荧光猝灭特性, 研究了配合物的组成, 用锰与诺氟沙星配合物体系测定了诺氟沙星滴眼液的含量, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

960CRT 荧光分光光度计(上海三科仪器有限公司), 仪器参数: 激发与发射单色器的缝宽 10nm, 930 型荧光分光光度计(上海第三分析仪器厂), 雷磁 pH S-25 数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)。

诺氟沙星标准溶液: 称取 105℃干燥至恒重的诺氟沙星 0.0639g, 用 2mL 0.1mol/L 的 HCl 溶解后, 加水定容至 100mL, 摇匀, 备用。得到 2.0×10^{-3} mol/L 的诺氟沙星储备液。使用时逐级稀释至所需浓度。

硫酸镍溶液(0.01mol/L)、硫酸钴溶液(0.01mol/L)、硫酸锰溶液(0.01mol/L): 按照常规法配制。

$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液: 按照常规配制, 在 pH 酸度计上校正至 pH 6.0。其余试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

① 联系人, 电话: (020) 39352135(办); 手机: (0) 13570385597; E-mail: mingfangzhu@sohu.com

作者简介: 朱明芳(1970—), 女, 湖南省邵阳市人, 讲师, 硕士, 主要从事药物的光谱分析及其他仪器分析方法的研究。

收稿日期: 2006-01-26; 接受日期: 2006-02-22

2.2 实验方法

准确吸取含诺氟沙星 $0.640\sim 6.93\mu\text{g}$ 的诺氟沙星标准溶液至 10mL 的容量瓶中, 分别加入 0.01mol/L Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 0.5mL , 用 $\text{pH} 6.0$ $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液稀释至刻度, 摇匀。用 1cm 石英荧光吸收池, 以 365nm 为激发波长, 在 442nm 处测定诺氟沙星的荧光强度, 同时作空白实验。

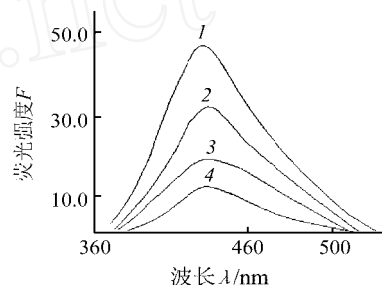
3 结果与讨论

3.1 缓冲溶液的选择

试验了 Britton-Robinson 混合酸缓冲液及 HAc-NaAc 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 等缓冲溶液, 发现诺氟沙星均能产生荧光, 但在 $\text{pH} 6.0$ 的磷酸盐缓冲溶液中荧光强度比较稳定, 因此本实验选择磷酸盐作为测量荧光的底液。

3.2 金属离子对诺氟沙星荧光强度的影响

试验了 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等金属离子, 发现镍、锰、钴离子均使诺氟沙星的荧光猝灭。其中镍离子的荧光猝灭最为明显, 并且使荧光波长蓝移至 439nm 。钴离子和锰离子也使荧光猝灭, 诺氟沙星、诺氟沙星和金属离子配合物的荧光光谱见图 1。



3.3 镍(II)、锰(II)、钴(II)配合物的组成确定

根据文献[9]确定配合物的组成。保持金属离子浓度固定且过量 $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{Co}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, 改变诺氟沙星的浓度 $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-6}\text{mol/L}$, 分别测量诺氟沙星、诺氟沙星-金属离子的荧光强度 (F, F_1), 以 $\lg[F - F_1]$ 为因变量, $\lg F_1$ 为自变量, 求出直线方程 $\lg[F - F_1] = n \lg F_1 + b$, 直线斜率 n , 即为配合物的组成。由实验得 $\text{Ni}^{2+}\text{-NFX}$ 体系的方程为 $\lg[F - F_1] = 0.50 \lg F_1 + 0.48$, 斜率为 0.50 , $\text{Ni}^{2+}\text{-NFX}$ 的比值为 $2:1$; $\text{Mn}^{2+}\text{-NFX}$ 体系的方程为 $\lg[F - F_1] = 1.1 \lg F_1 - 0.53$, 斜率为 1.1 , $\text{Mn}^{2+}\text{-NFX}$ 的比值为 $1:1$; $\text{Co}^{2+}\text{-NFX}$ 的方程为 $\lg[F - F_1] = 1.1 \lg F_1 - 0.05$, 斜率为 1.1 , $\text{Co}^{2+}\text{-NFX}$ 的比值为 $1:1$ 。

3.4 样品分析

在实验条件下, 以 $\text{Mn}^{2+}\text{-NFX}$ 体系作校准曲线, 校准曲线的线性范围为 $0.0693 \sim 0.693 \mu\text{g/mL}$, 回归方程为 $F = 45.24C + 0.4692$, 相关系数 $r = 0.9990$ 。

精密量取不同批号的诺氟沙星滴眼液适量, 在最佳实验条件下, 按照实验方法测定荧光强度, 同时作回收实验, 结果如表 1。

表 1 诺氟沙星滴眼液的测定及回收率 ($n=5$)

样品	原含量 ($\mu\text{g/mL}$)	加入量 ($\mu\text{g/mL}$)	测得值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)	RSD (%)
1	0.1145	0.3465	0.4571	98.87	0.60
2	0.3192	0.1386	0.4556	98.41	1.2
3	0.4480	0.0693	0.5192	102.7	1.1

参考文献

- [1] 杜黎明, 卫洪清, 张俊燕, 张巧平. 反相高效液相色谱法同时测定 6 种氟喹诺酮类药物[J]. 色谱, 2003, 21(5): 503
- [2] 何倚霞. 复方制剂中诺氟沙星的 HPLC 法测定[J]. 分析测试学报, 2001, 20(2): 75
- [3] 洪建文, 刘要武, 罗一字. 测定诺氟沙星胶囊含量的 HPLC 法[J]. 分析测试学报, 1999, 18(5): 62
- [4] 姜玲. 差示紫外分光光度法测定诺氟沙星滴眼液的含量[J]. 安徽医药, 2004, 9(2): 116

- [5] Hopkala H, Kowalczyk D. Application of Derivative UV Spectrophotometry for the Determination of Ciprofloxacin, Norfloxacin and Ofloxacin in Tablets[J]. *Acta Polonica Pharmaceutica*, 2000, 57(1): 3
- [6] 中华人民共和国卫生部药典委员会 中华人民共和国药典: 二部[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995 779
- [7] 王磊, 韩本政, 桑立红, 程秀民, 仇峰 诺氟沙星-铋荧光体系研究及分析应用[J]. *中国医药工业杂志*, 2000, 31(11): 508
- [8] 徐莉英, 俞文清 诺氟沙星的荧光光谱研究及其应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(12): 1615
- [9] 徐岩, 沈含熙, 黄汉国 铁(III)-氟哌酸-鸟苷酸三元络合物的荧光特性[J]. *分析化学*, 1997, 25(4): 419
- [10] Liu Z H, Huang Z Y, Cai R X. Study of the Fluorescence Characteristics of Norfloxacin in Reversed Micelles and Application in Analysis[J]. *Analyst*, 2000, 125(8): 1477.

Study on the Fluorescence Characteristics of Complexes of Norfloxacin with Ni(II), Mn(II), Co(II)

ZHU Ming-Fang LONG Ning HUANG Qing-Hua LAI Hui-Ru HUANG Xiao-Wen
(College of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, P. R. China)

Abstract The fluorescence characteristics of some metallic ions(Ni(II), Mn(II), Co(II)) with norfloxacin were studied. In pH 6.0 phosphate buffer solution, the fluorescence of norfloxacin is quenched by the complex formation of Nickel(II) (2:1), Manganese(II) (1:1) and Cobalt(II) (1:1) (pH 6.0). Norfloxacin was determined in norfloxacin eye drops by the Mn(II)-norfloxacin system. The recovery is in the range of 98.87%—102.7% with RSD of 0.60%—1.1%.

Key words Nickel(II), Manganese(II), Cobalt(II), Norfloxacin, Fluorometry.

(上接 580 页)

美国化学文摘(CA)选登本刊论文摘要的最近情况

序号	作者姓名	论文题目	《光谱实验室》发表的年、卷(期)、页	CA 选登的卷(期)、编号
388	王建龙 曾杰 易红星	微波消解-石墨炉原子吸收法测定活性污泥中的钴	2004, 21(2) 365-368	141(8): 127995z
389	王新霞 王瑞 祁争健 王宏义	香烟烟气中水溶性重金属含量的测定	2004, 21(2) 321-323	141(8): 127656d
390	沙沂 李文 宋爱华	新药阿德福韦酯的核磁共振研究	2003, 20(6) 921-923	141(7): 111341m
391	吴立军 邓跃全 董发勤 马铃	纤维矿物粉尘与生物物质作用液中 Ca, Mg, Zn, Mn, Al, K, Si, Fe, P 元素的 ACP-AES 测定	2003, 20(6): 880-883	141(7) 102457b
392	周智勇 黄晓东 陈美珠 庄建文 洪惠君	以十二烷基苯磺酸钠为增溶剂催化光度法测定痕量银	2003, 20(5) 757-760	140(7): 104007h
393	崔永春 汤峨 张小曼	Pd(II)-p-NBR-CTMAB 分光光度法测定微量钯	2003, 20(5) 713-715	140(7): 104006g
394	白晓华 杨旗凤 代丽萍	火焰原子吸收法测定霞石中的氧化钾和氧化钠	2003, 20(5) 710-712	140(7): 104005f
395	张玉青 李华岑 高建华 龚雪云	曙红 B 荧光猝灭法测定司帕沙星	2003, 20(5) 676-680	140(7): 99750p
396	杨莉莉 李娜 张德强	原子荧光光谱法测定中药中的汞	2003, 20(5) 681-685	140(7): 99731s
397	高丽荣 康海彦 殷乐 廖贵红 黄英 童晓凯 梁艳梅 衷明华 宋一兵 陈德平 孙长勇	新显色剂 CAF 测定水环境中微量铁	2003, 20(4) 590-592	140(7): 99123m
398	林维明 陈旭辉 李泳涛 王宏菊	葡萄糖催化氧化反应用 Pd-Co/C 催化剂的 XPS 研究	2003, 20(2) 315-318	140(7): 95809s
399	许德珍 朱剑 梁宝强 Mike Li	原子荧光光谱法测定水性涂料中可溶性汞	2003, 20(2) 263-265	140(7): 95613y
400	毛振伟 王昌燧 樊昌生	商周原始瓷的 EDXRF 无损分析	2003, 20(5) 671-675	140(7): 93358v
401	周广明 胡桂娟 王军 黄勋 孙爱民 齐小蓉	CPB-PVA-PV-铋显色体系的研究与应用	2003, 20(2) 231-233	140(7): 90185a
402	陈槐卿 田卫 方鲁延 许秀成	用 Fura-2 测定人外周血中性粒细胞内游离钙浓度	2003, 20(2) 209-211	140(7): 90087s
403	彭瑞兴 魏暹英 梁静 陈佩玲	石墨炉原子吸收光谱法测定土壤和底泥中的铅、镉	2003, 20(5) 739-741	140(6): 86620w
404	张震坤 钟志光 区瑞明 郑建国	高频燃烧红外吸收光谱法测定铁矿石中的硫含量	2003, 20(5) 729-732	140(6): 86619s
405	庄全超 武山	Li-LiC 电极表面化学和形态表征研究方法	2003, 20(2) 186-192	140(6): 85013p

(下转 593 页)