

邻二氮菲分光光度法测定黄芪中铁的溶出率

岳志劲¹ 王海清 刘永文 孟双明 郭永
(山西大同大学化学与化工学院 山西省大同市御河桥东 037009)

摘 要 邻二氮菲分光光度法测定黄芪中铁的溶出率,研究了不同溶剂对铁的溶出率的影响。检测波长 510nm,在 0.1—6Lg·mL⁻¹ 的范围内符合比耳定律,相关系数 r= 0.9995,检出限为 13.7Lg·L⁻¹,方法回收率为 96.1%—102.3%,精密密度为 0.38%—2.31%。测定结果表明,分别以水、不同浓度乙醇、不同浓度盐酸作溶剂,灰化后再用水提取铁的溶出率最高,达到 44.0%,直接用酸、水、乙醇作溶剂,溶出率依次降低。本法简便、易行,且重现性好。

关键词 分光光度法,邻二氮菲,黄芪,铁,溶出率。

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2008)02-0205-04

1 前言

黄芪为豆科植物(Leguminosae)蒙古黄芪[Astragalus membranaceus (Fisch) Bge. var. monholicus(Bge.) Hsiao]或膜荚黄芪[Astragalus membranaceus(Fisch) Bge.]的干燥根,主产于中国山西、甘肃、黑龙江、内蒙古等地。中医学认为,黄芪性味甘、微温,有补中益气、止汗、利水消肿、除毒生肌的作用,可治气衰血虚之症。黄芪成分复杂,含有Fe、Mn、Zn、Pb、Cr、Se、Co、Cu等多种无机元素,其中铁是人体必需的微量元素,分布于人体内的器官与组织中,对于维护人的生命活动发挥着重要作用。本文分别以水、不同浓度的盐酸、不同浓度的乙醇作溶剂,以及灰化后再用水作溶剂提取黄芪中的铁,并以邻二氮菲分光光度法测定了铁的含量,还通过消解法测定了黄芪中的总铁含量。方法简便、易行,且重复性好。结果发现:黄芪中富含铁元素,但无论以水作溶剂,或是以乙醇作溶剂,铁的溶出率都不高,其中以无水乙醇作溶剂,铁的溶出率非常低(仅为0.025%),而灰化后再用水提取可以得到较高含量的铁(溶出率为44.0%)。这与铁在黄芪中的存在形态有关,中药配位化学学说已经提出“中药的药效是由有机成分与无机成分的协同作用产生的”^[1],即黄芪中的铁并非以单一形体存在,应有一部分与有机成分形成配合物。

2 实验部分

2.1 仪器

Lamda-35 紫外-可见分光光度计(美国 PE 公司),pHS-25 型数字酸度计(上海大中分析仪器厂)。

2.2 药品与试剂

实验用黄芪购于山西省大同市平城药店,其产地是山西省,生产企业是河北祁新中药颗粒饮片

¹ 联系人,电话:(0352)5889326;手机:(0)13503520185;E-mail:yzz5889326@yahoo.com.cn

作者简介:岳志劲(1971—),女,山西省大同市人,讲师,研究方向:光谱分析。

收稿日期:2007-11-23;接受日期:2007-12-15

有限公司。药材清洗泥沙后,用自来水冲洗,再用蒸馏水冲洗,晾干,80℃烘干6h,粉碎至40目,再于80℃烘干1h,置于干燥器中备用。实验用水为二次蒸馏水,所用试剂均为分析纯。

2.3 实验方法

准确吸取25Lg·mL⁻¹铁标准溶液(按照常规方法配制)0.00,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50mL,加入到25mL容量瓶中,然后在各容量瓶中分别加入0.50mL 10%盐酸羟胺溶液,放置2min后加入pH=4.7的HAc-NaAc缓冲溶液2.50mL、0.12%邻二氮菲1.50mL,以蒸馏水稀释定容。用1cm比色皿,以空白溶液作参比,在波长510nm处测定吸光度。

3 结果与讨论

3.1 实验条件的选择

为了选择最佳的实验条件,使吸收值大且稳定,分别对测定波长、邻二氮菲浓度、溶液酸度进行了研究。实验结果表明:Fe(II)与邻二氮菲可以形成稳定的橙红色配合物,并且在510nm处有最大吸收;0.12%的邻二氮菲使用量为0.50—1.50mL,吸收值大且稳定;pH3—10时Fe(II)-邻二氮菲的吸收值大且稳定。因此本实验选择510nm作为测定波长,0.12%的邻二氮菲1.00mL作为实验用浓度及用量,HAc-NaAc缓冲溶液(pH4.7)对络合反应无影响,被选择用来控制溶液酸度。

Fe(II)与邻二氮菲可以形成稳定的橙红色配合物,同时Fe(II)的氧化产物Fe(III)也可与邻二氮菲络合形成稳定的淡蓝色配合物,为了消除Fe(III)的干扰,本实验选用10%盐酸羟胺作为还原剂还原Fe(III)。

3.2 线性关系

按2.3实验方法,以Fe(II)浓度对吸光度绘制曲线,结果显示铁在0.1—6Lg·mL⁻¹的范围内符合比耳定律,线性回归方程为 $A = 0.2047C(\text{Lg} \cdot \text{mL}^{-1}) + 0.0051$,相关系数 $r = 0.9995$,表观摩尔吸光系数为 $1.1 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,检出限为 $13.7 \text{Lg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.3 显色时间及其络合物的稳定性

在室温下,邻二氮菲与Fe(II)的络合反应1min后吸光度达最大值,且至少稳定2h。

3.4 络合物的组成

用摩尔法和等摩尔连续变化法测定了络合物的形成,结果为Fe(II)与邻二氮菲形成了1:3的稳定络合物。

3.5 样品的处理

精确称取一定量干燥的黄芪粗粉,分别用蒸馏水、不同浓度的盐酸、不同浓度的乙醇按4:1,3:1,2:1(V/g)回流提取3次,时间分别是2h、1.5h、1h,收集3次提取液,减压浓缩,用蒸馏水定容。

精确称取一定量干燥的黄芪粗粉,置于瓷坩埚于马弗炉中灰化(420℃)3h后,用蒸馏水按4:1,3:1,2:1(V/g)回流提取3次,时间同上,收集3次提取液,减压浓缩,用蒸馏水定容。

精确称取一定量干燥的黄芪粗粉,于瓷坩埚中小火加热炭化后,再于马弗炉中灰化(420℃)3h,放冷,加少许蒸馏水,稍加热至干,再置于高温炉中灰化至完全为止,冷却后用浓HNO₃于110℃消化10min,再用3% H₂O₂滴至浅黄色,蒸馏水定容。

3.6 样品中铁含量的测定

准确移取适量处理好的样品溶液于25mL容量瓶中,加入10%盐酸羟胺0.50mL,摇匀,放置

2min, 再加入 2.50mL HAc-NaAc 缓冲溶液 (pH= 4.7)、0.12% 邻二氮菲 1.00mL, 定容, 摇匀后放置 2min。以样品溶液做参比, 用 1cm 比色皿在 510nm 波长处测定吸光度。

3.7 黄芪中铁含量测定结果

采用不同溶剂提取, 黄芪中铁的含量见表 1。

3.8 回收率测定

取三个样品溶液, 分别加入一定量铁标准溶液, 在与样品分析相同的条件下进行加标回收实验, 回收率为 96.1%—102.3%。实验结果见表 2。

表 1 黄芪中铁的含量测定结果 (n= 5)

溶剂	黄芪中铁的含量 ($\text{Ig} \cdot \text{g}^{-1}$)	溶出率 (%)	RSD (%)
消解法测定总铁量	306.0		1.24
水(灰化后)	134.6	44.0	1.37
0.5mol·L ⁻¹ HCl	89.70	29.3	0.89
1.0mol·L ⁻¹ HCl	95.20	31.1	1.05
1.5mol·L ⁻¹ HCl	102.9	33.6	2.31
水	36.65	12.0	0.62
20% 乙醇	25.82	8.44	1.27
40% 乙醇	16.13	5.27	0.45
60% 乙醇	3.95	1.29	0.38
80% 乙醇	0.83	0.78	1.09
无水乙醇	0.077	0.025	1.86

注: 溶出率= (不同溶剂提取出铁的量/ 黄芪中铁的总量) × 100%。

表 2 回收率测定结果 (n= 6)

样品	本底值(Ig)	加入量(Ig)	测定值(Ig)	回收率(%)	RSD(%)
1	102.9	100.0	199.0	96.1	1.71
2	36.65	30.0	67.34	102.3	1.02
3	16.13	20.0	36.35	101.1	1.65

3.9 讨论

由表 1 可以看出, 溶剂发生变化, 黄芪中铁的溶出率也随之而变化, 这应该与铁在黄芪中的存在形态有关。乙醇为亲水性的有机溶剂, 其溶解性能比较好, 对中草药细胞的穿透能力较强^[2]。亲水性的成分除蛋白质、粘液质、果胶、淀粉和部分多糖等外, 大多能在乙醇中溶解。难溶于水的亲脂性成分, 在乙醇中的溶解度也较大, 溶解出的水溶性物质少。而水是一种强的极性溶剂, 中草药中亲水性的成分, 如无机盐、糖类、分子不太大的多糖类、鞣质、氨基酸、蛋白质、有机酸盐、生物碱盐及甙类等都能被水溶出^[3]。我们可以通过比较表 1 的数据发现: 以水作溶剂, 黄芪中铁的溶出量明显增多, 是以无水乙醇作溶剂的 476 倍, 而且在以不同浓度的乙醇作溶剂时, 水占的比例越大, 铁的溶出量越高。我们又发现直接用水作溶剂仅能提取出 12% 的铁, 有一部分铁很可能是与黄芪中某些有机成分形成稳定的配合物, 所以我们又以盐酸作溶剂进行了实验, 我们发现与水相比, 即使用 0.5 mol·L⁻¹ HCl 作溶剂, 铁的溶出量也增大 1.5 倍, 而当盐酸浓度分别增大 1 倍, 2 倍(盐酸浓度继续增大, 因发生炭化现象无法测定)时, 铁的溶出量只增加了 6.13% 和 15.8%。原因是: 第一用酸溶液提取, 可以破坏铁的配位结构^[4], 这样原来直接用水作溶剂无法溶出的一些含铁组分也可以溶出了; 第二由于回流时间长, 即使很小浓度的盐酸也足以使铁大量溶出, 因此盐酸浓度的变化对铁的溶出影响不是很大。为了对黄芪中的铁进行进一步研究, 我们将黄芪作了灰化处理, 完全灰化后, 黄芪中的有机成分被破坏, 此时以水作溶剂提取其中的铁, 溶出率可达到 44.0%。从以上实验我们可以知道, 黄芪中的铁不光是以无机盐的形式存在, 实际上还有相当部分是以有机配合物形式存在, 这与中药配合化学学说是相吻合的, 事实上吴应亮等人已发现黄芪中有含硒皂甙^[5], 但我们还不能肯定黄芪中的铁是与哪些有机成分配位, 还需要再做进一步的研究。人们对中药微量元素的研究已有一定的成果, 但深入到分子水平的研究还是不多。相信随着新分离技术、检测仪器及表征手段的不断发展, 新的微量元素化合物标准物质的不断研制, 仪器的小型化和多离子源及多检测器质谱的串联或并联技术的突破, 必将促进中药微量元素研究不断深入发展。

参考文献

- [1] 朱旭祥, 茅涵斌. 中药研究前沿—中药配位化学[J]. 中草药, 1997, 28(6): 3732.
- [2] 王艳, 张铁军. 微波提取技术在中药有效成分提取中的应用[J]. 中草药, 2005, 36(3): 470.
- [3] 马田田. 纤维素酶用于提取的初步研究[J]. 中草药, 1994, 25(3): 123.
- [4] 牛波, 丘海霞, 田景振等. 超声强化提取技术[J]. 山东中医杂志, 2000, 19(10): 629.
- [5] 吴应亮, 蔡宗源, 何康明等. 富硒植物中硒化合物的提取和分析[J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 1994, 15(3): 702.

Determination of Iron in Astragali Radix by 1, 10-Phenanthroline-Spectrophotometry

YUE Zhi-Jin WANG Hai-Qing LIU Yong-Wen MENG Shuang-Ming GUO Yong
(College of Chemistry and Chemical Engineering Shanxi Datong University, Datong, Shanxi 037009, P. R. China)

Abstract The dissolution rate of iron in astragali radix was studied by spectrophotometry. The effect of different extraction reagent was also studied. Beer's law was obeyed over the range of $0.1\text{--}6\text{Lg} \cdot \text{mL}^{-1}$ at 510 nm. The limit of detection and relative standard deviations are $13.7\text{Lg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.38\%\text{--}2.31\%$, respectively. The recovery is of $96.1\%\text{--}102.3\%$. Several extraction reagents such as water, alcohol, and acid were used and the maximum extracting rate (44.0%) could be obtained if astragali radix was processed by water extraction after ashed while it decreased by acid, water, alcohol extraction respectively. The method is rapid, simple and stable.

Key words Spectrophotometry, 1, 10-Phenanthroline, Astragali Radix, Iron, Extracting Rate.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月

——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期, 是尽早实现学术论文的社会效益的前提, 也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界取得“优先权”荣誉的必要保障, 因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此, 本刊在严格保证质量的前提下, 把尽快发表作者的论文, 视为自己的神圣职责。

来稿要符合“光谱实验室”投稿须知”(见本刊1994—2003年每年第1期)、特别是其中第4—7项要求, 做到“齐、清、定”(“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全, 符合本刊对稿件的各项要求; “清”即书写清楚, 段落分明, 便于排版和校对; “定”即做到稿件内容完整, 在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如2—8个月), 请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信, 论文还可以更快发表(0.5—2个月)。

来稿请用Word或北大方正排版, 用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsys@263.net; 2) gpsys81@citiz.net; 3) gpsys@chinajournal.net.cn; 4) gpsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿, 建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件, 并请作者发了邮件后, 打电话通知编辑部, 以便及时查询; 在尚未开通电子邮件业务的情况下, 作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址: 北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 100095。

本刊收到作者来稿后, 都会在16小时(遇公休日顺延)内发出“关于收到稿件的通知”。因此, 作者发送稿件后5日以上都没有消息, 一定要及时来电查询。

一篇论文出版, 常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系, 其中与作者的联系是最重要的一环, 一旦脱节, 必然中断编辑过程。因此作者来稿时, 务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部, 以便能与您及时联系。否则, 由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部