

碳糊电极吸附催化伏安法测定大黄酸

严志红¹, 黎拒难², 唐睿¹

(1. 广东药学院药科学院, 广州 510006 2. 湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要 目的: 建立碳糊电极 (CPE) 吸附催化伏安法测定大黄酸的方法。方法: 在 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 8.2$) 缓冲溶液中, 0 V (vs. SCE) 富集 60 s 以 $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速线性扫描至 -1.0 V 。大黄酸在 CPE 上于 -0.67 V 处产生一灵敏的吸附催化伏安峰。结果: 其二阶导数峰电流与大黄酸的浓度在 $4.0 \times 10^{-11} \sim 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (富集 60 s) 和 $2.0 \times 10^{-9} \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (富集 30 s) 范围内成良好的线性关系, 相关系数分别为 0.9990 和 0.9989 检出限为 $2.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。初步探讨了大黄酸在 CPE 和汞电极上的伏安行为和电极反应机理, 并用于中药大黄中的大黄酸的测定, 结果满意。结论: 电极制作简便, 线性范围宽, 方法灵敏度高。

关键词: 大黄酸; 碳糊电极; 吸附催化伏安法

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2010)02-0329-03

Determination of rhein by carbon paste electrode adsorptive catalytic voltammetry

YAN Zhi-hong¹, LI Ju-nan², TANG Rui¹

(1. College of pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

2. College of Chemistry of Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract **Objective** To establish a method to determination of rhein by adsorptive catalytic voltammetry at a carbon paste electrode **Method** The catalytic voltammetric peak of rhein at 0.67 V (vs. SCE) is obtained in $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ buffer ($\text{pH} 8.2$) in the presence of dissolved oxygen by model JP-303 polarographic analyzer **Results** The peak current is linearly proportional to the rhein concentration in the range of $4.0 \times 10^{-11} \sim 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (accumulation 60 s) and $2.0 \times 10^{-9} \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (accumulation 30 s). The limit of detection is $2.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$) for 60 s accumulation The electrochemical behaviour and the reaction mechanism of rhein at CPE and mercury electrode were studied preliminary The proposed method was applied to the determination of rhein in the rheum officinale baill with satisfactory results **Conclusion** The fabrication of electrode was simple and the method had high sensitivity

Key words rhein; carbon paste electrode; adsorptive catalytic voltammetry

大黄酸 (rhein) 是蓼科类中药大黄的一种有效成分, 具有导泄、利尿、抗菌、抗癌的作用^[1]。大黄酸的分析方法有胶束电动毛细管色谱法^[2]、高效液相色谱法^[3]、薄层色谱法^[4], 它的电化学研究也有不少报道^[5,6]。而其在 CPE 上吸附催化伏安法测定未见报道。本文研究了大黄酸在 CPE 上的伏安行为, 建立碳糊电极吸附催化伏安法测定中药大黄中的大黄酸的新方法。

1 仪器与试剂

JP303 型极谱仪 (成都仪器厂), 三电极系统, 自制 CPE 为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂

电极为辅助电极; PHS-3C 型酸度计 (上海雷磁仪器厂); HPLC-6A (日本 Shimadzu 公司); CH1600A 电化学工作站 (上海辰华仪器公司); PAR-174 电分析系统, 配 M303 静汞电极 (美国 PAR 公司); SGN300 高纯氮发生器 (北京精华苑技术研究所)。

大黄酸化学对照品 (中国药品生物制品检定所, 批号: 000757), $0.97 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液; 石墨粉 (光谱纯, 上海化学试剂站分装厂); 甲基硅油 I (色谱纯); 其他试剂均为分析纯, 实验用水为二次石英蒸馏水。

2 方法

2.1 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液的配制 准确称取 56.8 mg 大黄酸对照品, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶解, 用水稀释并定容于 100 mL 的量瓶中, 用黑纸包好置于 4°C 冰箱中保存, 用时再逐级稀释至所需浓度。

2.2 电极的制备和活化 将石墨粉与甲基硅油以 4:1 的质量比研磨成糊状, 压入内径为 4 mm 的玻管中, 压紧, 沿管壁插入一根铜丝作导线, 在描图纸上抛光。为了得到较好的电信号, 将制备好的电极置于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 底液中以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速分别于 $0 \sim 1.0 \text{ V}$, $0 \sim -1.0 \text{ V}$ 范围内循环扫描 2~3 min 活化后使用。需要更新电极表面时, 将碳糊挤出 2~3 mm, 抛光后按上述方法活化即可使用。

2.3 实验方法 取一定量的标准溶液于 10 mL 的量瓶中, 加入 3 mL 缓冲溶液用水稀释至刻度, 摇匀, 倒入电解池中。在 JP-303 极谱仪上用 CPE 为工作电极, 0 V 搅拌富集 60 s 静止 10 s 后, 以 $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度从 $0 \sim -1.0 \text{ V}$ 扫描, 测定 -0.67 V 处的二次导数峰电流 (如图 1 所示)。再将电极置于空白底液中于 -1.3 V 处搅拌清洗 1 min 即可继续使用。

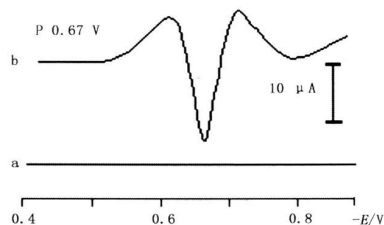


图 1 二阶导数伏安图

Fig 1 The second derivate voltammograms accumulation time 60 s

scan rate $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

a $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ b a + $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ thein

3 实验结果

3.1 实验条件的选择

3.1.1 酸度及缓冲溶液的选择 大黄酸在 $\text{HAc} - \text{NaAc}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲液, $\text{HAc} - \text{NH}_4\text{Ac}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 等底液中均出峰, 但在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 中峰形好, 灵敏度高; 实验也表明在 $\text{pH} 8.0 \sim 8.4$ 范围内, 缓冲液的浓度在 $0.20 \sim 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内最大且恒定, 实验选取 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} 8.2$) 为测量底液。

3.1.2 富集电位和富集时间的选择 试验了不同的富集电位 (-0.3 , -0.2 , -0.1 , 0 , 0.1 , 0.2 , 0.3) 对峰电流的影响。当富集电位在 -0.3 V 到 0 V 之

间, 峰电流逐渐增大; 当富集电位大于 0 V 时, 峰电流开始降低, 选取富集电位为 0 V 。峰电流先随富集时间增加而增加, 然后逐渐达到一极限值平台, 表明此时已达吸附平衡。不同浓度的大黄酸达到平衡的时间不同, 浓度越大, 达到吸附平衡的时间越短, 如 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的大黄酸 30 s 达到平衡, $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 大黄酸 90 s 达到平衡。

3.2 线性范围、检出限 在上述最佳实验条件下, 大黄酸的浓度在 $4.0 \times 10^{-11} \sim 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (富集 60 s) 和 $2.0 \times 10^{-9} \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (富集 30 s) 范围内与其吸附催化二次导数峰电流呈良好的线性关系 ($r = 0.9990 \sim 0.9989$) 可做定量测定, 其检出限为 $2.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (富集 60 s), 适当增长富集时间可进一步提高检出限。

3.3 干扰实验 实验结果表明: 当允许的相对误差为 $\pm 5\%$ 时, 1000 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、烟酰胺、L-组氨酸、DL-丙氨酸, 500 倍 Al^{3+} 、腺嘌呤、硫脲、尿素, 200 倍的 V_{Bi} , 50 倍的 V_{c} , 20 倍的 Cu^{2+} , 5 倍的叶酸, 1 倍的大黄素, 0.5 倍的芦荟大黄素, 以及大量的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 不干扰 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 大黄酸的测定。大黄酚和大黄素甲醚干扰较大, 但大黄酸在 $\text{pH} 8.0$ 时, 可溶解于水中, 大黄素在 $\text{pH} 9.9$ 时才完全溶解, 而大黄中的其他成分芦荟大黄素、大黄酚、大黄素甲醚则在 $\text{pH} = 13.9$ 时才可从氯仿层进入水相^[7]。因此, 我们可根据不同成分在不同 pH 条件下溶解于水, 实行 pH 梯度萃取来消除大黄中其他成分对大黄酸的干扰。

3.4 样品测定 准确称取药用大黄粗粉 1.00 g, 按文献^[8]处理样品。最后将分离出来的大黄酸用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 定容至 1000 mL 量瓶中。从中取 0.5 mL 稀释置 100 mL 量瓶中, 然后从中取 0.5 mL 按实验方法进行测试, 用标准加入法求得其含量, 并与高效液相色谱法进行对比, 结果 2 种方法测得大黄中大黄酸的含量分别为 1.20 、 $1.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; RSD 分别为 4.4%, 3.2%。

4 大黄酸在 CPE 上的伏安行为

4.1 循环伏安图

大黄酸在 CPE 上的循环伏安图如图 2 所示: 由图 2-a 可知, 正扫时在 -0.67 V 出现一阴极峰, 反扫时不仅未出现阳极峰, 反而在 -0.64 V 出现一阴极峰, 在扫速较低时这种现象更为明显, 这是平行催化电流的典型特征^[9]。而在该体系中未加入有氧化性的试剂, 氧化剂可能是溶液中的溶解氧。加入 Na_2SO_3 以部分除氧, 则峰电流明显降低; 以大面积 CPE ($\phi 6 \text{ mm}$) 为工作电极, 在通氮和不通氮的情况下恒电位 (-0.80 V) 电解 90 min 后测其峰高, 结果

发现:在通氮部分除氧的情况下峰电流下降了 30% 左右,而不通氮的条件下,峰电流基本保持不变。实验表明,电极过程属于以溶解氧为氧化剂的催化过程。在除氧的条件下,用快速循环伏安法研究该体系(图 2- b)发现:在 - 0.67 V 左右有一对很对称的吸附还原、氧化峰,表明其电极过程是可逆的,峰电位 (E_p) 不随扫速的变化而改变也证实了这一点。

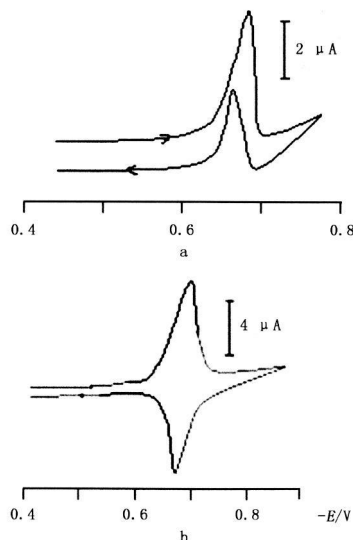


图 2 大黄酸的循环伏安图

Fig 2 Cyclic voltammograms of rhein

a $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ rhein $v = 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

b $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ rhein $v = 10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

另外,在相同条件下(有溶解氧存在),大黄酸在悬汞电极上的循环伏安行为(如图 3 所示)表明其在汞电极上的电极反应是可逆的,并没有观察到平行催化反应;在文献报道的介质中大黄酸在汞电极上也显示可逆吸附波的性质^[10],这说明了电活性物质在不同的电极界面电化学反应动力学性质是不同的。

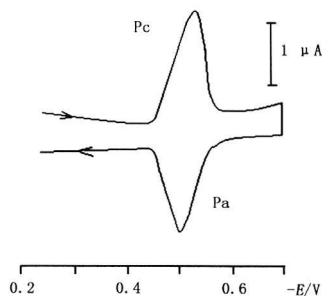


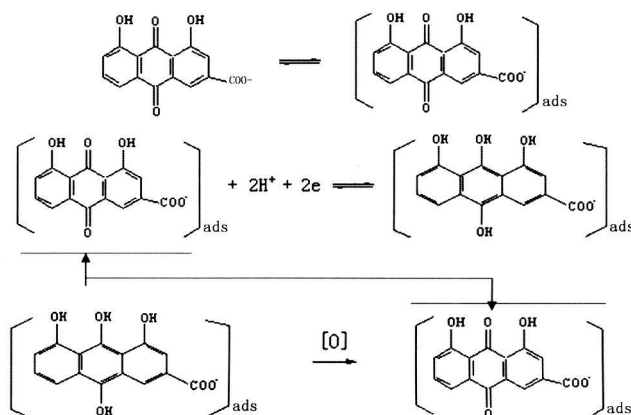
图 3 大黄酸循环伏安图

Fig 3 Cyclic voltammogram of rhein

4.3 电极反应

由大黄酸的结构式可知其电活性基团为对醌基,则参加反应的电子数为 2 另外, $dE_p/dpH = 0.059 \text{ mV}/\text{an} = 0.060$ ($\alpha = 1, T = 298 \text{ K}$), 计算^[11]参加电极反应的质子数 $m = 2.03 \approx 2$ 。综上所述,大黄酸

在碳糊电极上可能的反应为:



参考文献

- 1 JIANG Ji-wu(江纪武), XIAO Q ing-x iang(肖庆祥), Handbook of Active Compound in Botany(植物有效成分手册). Beijing(北京): People's Medical Publishing House(人民卫生出版社), 1986. 384
- 2 JI Song-gang(纪松岗), CHAI Y i-feng(柴逸峰), WU Yu-tian(吴玉田), et al Separation and determination of anthraquinones in rhubarb by supercritical fluid extraction and micellar electrokinetic capillary chromatography(超临界萃取-胶束电动毛细管色谱法分离测定大黄中蒽醌类组分的含量). Chin J Anal Chem(分析化学), 1998 26(11): 1388
- 3 Okamura Nobuyuki Abo Naom i Aono M in Simultaneous determination of principal ingredients in Kampo medicines by high performance liquid chromatography. Nat Med, 2002 56(1): 1
- 4 Ahmad Zameer Jafri MA, Javed Kalin. Quantitative evaluation Rhubarb by TLC- colorimetric method. Indian Drugs 1998 35(2): 75
- 5 ZHANG X iu-qing(张秀琴), XU L i-x in(徐礼燊). Pulse polarographic determination of Anthraquinones in Polygonum multiflorum Thunb(脉冲极谱测定何首乌中蒽醌类化合物). Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 1984 4(6): 347
- 6 Pourmaghi- Azar MH, Shem irani F, Pourtork S Electrochemical behaviour of some naturally occurring hydroxy derivatives of 9, 10-anthraquinone in chloroform at mercury and glass carbon electrodes application of AC polarography to the analysis of rhubarb. Talanta, 1995, 42(5): 677
- 7 JIANG Meng-liang(蒋孟良), GUO Jian-sheng(郭建生), YANG Ping-hua(杨平华). Studies on effect of different extraction method to total anthraquinone content in Rhizoma Rhei(提取方法对大黄总蒽醌总量的影响). Chin J Mod Appl Pharm(现代应用药学), 1993 10 33
- 8 CAO Hong(曹红), LIU Yun(刘云). Determination of rhein emodin chrysophanol physcion and aloe-emodin in Jinyinsho granules and Radix Rhei by HPLC(高效液相色谱法测定金慈尿石颗粒剂及大黄药材中大黄酸, 大黄素, 大黄酚, 大黄素甲醚和芦荟大黄素的含量). Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 1998 18(1): 3
- 9 Nicholson RS, Shain I Polarographic theory for ECE mechanism: Application to reduction of p- nitrophenol Anal Chem, 1966 36(4): 542
- 10 ZOU Hong(邹洪), YUAN Zhuo-bing(袁卓斌), Investigation on polarographic behavior of rhein(大黄酸的极谱研究). J Univ Sci Technol China(中国科学技术大学学报), 2000, 30(2): 208
- 11 Laviron E. Adsorption autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. J Electroanal Chem, 1974, 52 355

(本文于 2009 年 3 月 23 日收到)