

文章编号:1006-3471(2001)04-0487-07

# 芦荟大黄素 1.5 阶微分阳极溶出伏安法测定 及电化学性质研究

林新华\*, 黄丽英, 陈伟, 罗红斌, 邱彬, 李春艳

(福建医科大学药理学系, 福建 福州 350004)

**摘要:** 研究了芦荟大黄素在以 0.1 mol/L HAc (pH 2.89) 为支持电解质, 玻碳电极为工作电极的吸附伏安行为. 结果表明芦荟大黄素存在一个准可逆的双电子转移过程, 其峰电流  $I_p$  和峰电位  $E_p$  与溶液 pH 值有关. 同时还建立了用 1.5 阶微分阳极溶出伏安法测定含量的新方法. 在 -0.80 V (vs. SCE) 电位下富集, 可得一灵敏的微分阳极溶出峰, 峰电位  $E_p$  为 -0.38 V, 峰电流  $I_p$  与芦荟大黄素的浓度在  $2.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-6}$  mol/L 范围内成线性关系, 最低检出限为  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L. 该法用于含有芦荟大黄素体系的测定, 具有简便、快速、准确等优点.

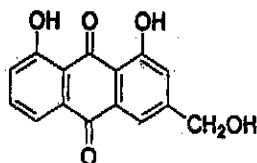
**关键词:** 芦荟大黄素; 伏安行为; 微分阳极溶出伏安法; 测定

**中图分类号:** O 651.1

**文献标识码:** A

芦荟 (Aloe), 属多年生百合科多肉质草本植物, 其在民间作为一种药物已经使用了上千年<sup>[1]</sup>. 现代医学研究证实, 芦荟具有抗菌消炎、抗肿瘤、抗再生障碍性贫血、保健美容等作用<sup>[2~4]</sup>. 在国内外, 芦荟制剂用于眼科、内科、外科、妇科、口腔科、皮肤科、儿科及老年病<sup>[5]</sup>. 芦荟的主要药用成分是包括芦荟大黄素甙、芦荟大黄素、芦荟大黄酚等 20 余种蒽醌类化合物<sup>[6]</sup>.

芦荟大黄素 (Aloe-emodin) 结构式为:



, 具有促进大肠蠕动功能, 其

刺激泻下作用对便秘和痔疮有特殊疗效, 特别是对老年性便秘治疗效果更明显<sup>[6]</sup>. 芦荟大黄素的测定方法已报道的有 HPLC<sup>[7]</sup>、胶束电动毛细管色谱法<sup>[8]</sup>、薄层色谱法<sup>[9]</sup>. 本文研究芦荟大黄素的电化学性质及电极反应机理, 并应用 1.5 阶导数阳极溶出伏安法, 直接测定芦荟中芦荟大黄素.

收稿日期: 2001-05-31, 修订日期: 2001-08-20

\* 通讯联系人

基金项目: 福建省科技厅重点 (2001J035) 资助项目

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

XI P-821(B)型新极谱仪(中科院长春应化所,江苏电分析仪器厂),pH3-3B 精密酸度计(上海雷磁仪器厂),KQ-250DE 型医用数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

$1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 芦荟大黄素标准溶液:准确称取芦荟大黄素对照品(中国药品生物制品检定所)6.8 mg,用乙醇溶解并定容至 25 mL,避光保存,用时适当稀释。0.1 mol/L HAc 水溶液。其它试剂均为分析纯,二次蒸馏水配制溶液。

### 1.2 实验方法

以饱和甘汞电极为参比电极(以下所述电位均相对于该电极),柱状玻碳电极为对电极,圆盘状玻碳电极为工作电极,用 5# 金相砂纸将玻碳电极(GCE)表面磨光至镜面,蒸馏水清洗,取出后待用。实验前,测定系统用 2 mmol/L  $K_3Fe(CN)_6$  水溶液校准,电位测量误差为  $\pm 0.004$  V,全部实验在室温下进行。

取一定量芦荟大黄素溶液置于 10 mL 容量瓶中,用 0.1 mol/L HAc 稀释至刻度,摇匀,转移至电解池中,通氮气 5 min 除去溶解氧,于 -0.80 V(vs. SCE)搅拌富集 2 min 后,静置 10 s,于 -0.90 V 处开始扫描至 0.0 V,记录 -0.38 V 处的 1.5 次微分峰电流。循环伏安测定,电位扫描范围从 -0.90 ~ 0.0 V,扫速 100 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 1.5 次微分阳极溶出伏安图

芦荟大黄素在 0.1 mol/L HAc 溶液中显示出一灵敏的阳极溶出 1.5 阶导数峰(见图 1),峰电位  $E_p = -0.38$  V,峰电流  $I_p$  值与芦荟大黄素浓度有关,且随扫描次数的增加该氧化电流逐渐减小至一稳定值。

### 2.2 条件试验

#### (1) 底液选择和 pH 的影响

分别考察了芦荟大黄素在  $NH_3-NH_4Cl$ 、 $Na_2B_4O_7-NaOH$ 、 $Na_2HPO_4-NaH_2PO_4$ 、 $KCl$ 、 $HAc-NaAc$ 、 $HAc$ 、 $HCl$ 、 $H_2SO_4$  和  $HClO_4$  底液中的电化学行为,结果表明,芦荟大黄素在酸性溶液中都有氧化峰,但在 HAc 中波形较好,灵敏度高,故选取 pH 2.89 的 0.1 mol/L HAc 溶液作为测定底液。

以 HAc、 $HAc-NaAc$ 、 $NaAc$  控制溶液 pH 值。在不同 pH 值下测定  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L 芦荟大黄素的 1.5 阶导数阳极溶出峰。结果表明,峰电位随 pH 值增大而负移。在碱性条件下,溶液为粉红色,峰电流变小;在酸性条件下,溶液为黄色,峰电流明显升高,据此,底液 pH 值控制在 2.89。

#### (2) HAc 浓度的影响

实验表明,随着 HAc 溶液浓度从 0.05 mol/L 增加至 0.1 mol/L,该峰电流逐渐增大,峰形

趋于稳定、尖锐,当 HAc 浓度为 0.1 mol/L 时,峰电流增至最大且恒定.继续增加 HAc 溶液浓度,空白值增大.故 HAc 浓度以 0.1 mol/L 为宜.

### (3) 起扫电位的选择

选用不同起扫电位,按 1.2 所述方法进行,在相同测试条件下进行测定.结果为峰电流随起扫电位负移而减小.表明在测定条件下,芦荟大黄素在电极上具有吸附作用,起扫电位越负,越不利于芦荟大黄素吸附.测定选择起扫电位为 -0.80 V.

### (4) 稳定性实验

将新配制的溶液立即测定或放置一段时间后再测定,其峰电流和峰电位至少在 4 h 内无明显变化.

### (5) 工作曲线与检出限

按照 1.2 实验方法制作工作曲线.阳极溶出伏安 1.5 阶导数波峰电流  $I_p$  与芦荟大黄素浓度在  $2.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-6}$  mol/L 范围内成线性关系.线性回归方程为  $I_p = 5.22 \times 10^6 C + 1.20$ .式中  $I_p$  为 1.5 阶导数峰电流 ( $\mu A$ ),  $C$  为芦荟大黄素浓度 (mol/L),相关系数 = 0.996 3.检出限为  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L.

### (6) 干扰实验

对  $5.0 \mu g/10 mL$  芦荟大黄素,在不加掩蔽剂情况下,以峰电流  $I_p$  改变小于  $\pm 5\%$  视为不干扰芦荟大黄素的测定.常见阳离子  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等和常见阴离子  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Ac^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  等以及 100 倍的  $Zn^{2+}$ 、 $Se^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、VitB2、VitB6、 $Cu^{2+}$ 、 $Si^{4+}$  和 5 倍的芦荟甙对测定均无干扰,4 倍的  $Fe^{3+}$  干扰测定.为此用 NaF 掩蔽  $Fe^{3+}$ ,其允许量为  $50 \mu g$ .

### (7) 样品的测定及回收率

切割已成熟的库拉索芦荟叶片 6 片,清洗干净收集汁液,其中取三片芦荟叶迅速将皮和凝胶分离开,并精确称取凝胶、皮、全叶的质量.用榨汁机榨汁,残渣用无水乙醇提取 4 次,每次用量 10 mL,用纱布过滤并定容于 100 mL 容量瓶中,汁液直接定容.取 2.00 mL 样品溶液,采用标准加入法测定芦荟大黄素的含量,结果见表 1.测定结果与分光光度法基本一致.回收率在 98% ~ 101% 之间,结果见表 2.

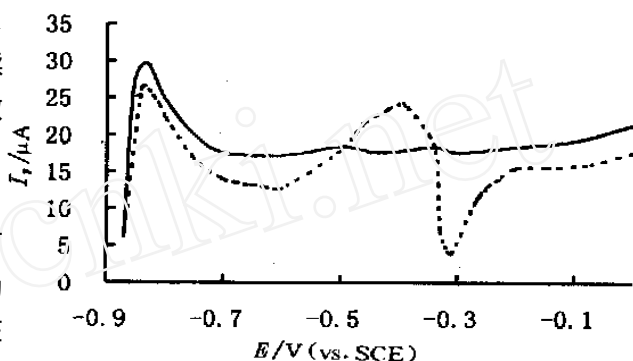


图1 芦荟大黄素的 1.5 次微分阳极溶出伏安图

Fig. 1 1.5 th order derivative anodic stripping voltammograms of Aloe-emodin  
—0.1 mol/L HAc  
- - - 0.1 mol/L HAc +  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L Aloe-emodin

表 1 样品中芦荟大黄素测定结果(6 次)

Tab. 1 Determination results of Aloë-emodin in sample (n = 6)

Sample	This Method				Spectrophotometry	
	Experimental/ (g/ 100g) $\times 10^{-3}$	Mean/ (g/ 100g)	S	RSD( %)	Mean/ (g/ 100g) $\times 10^{-3}$	
Juice	5.82	5.84	5.83	0.06	1	6.41
	5.78	5.86				
	5.75	5.92				
Skin	1.24	1.25	1.27	0.05	4.0	1.23
	1.20	1.34				
	1.28	1.33				
Gel	0.97	0.97	0.96	0.02	2.0	0.98
	0.98	0.97				
	0.97	0.92				
Whole leaf	0.44	0.44	0.43	0.01	1.5	0.43
	0.42	0.42				
	0.43	0.43				

注:S 为标准偏差,RSD 为相对标准偏差

表 2 样品回收率测定结果(3 次)

Tab. 2 Recovery results of Aloë-emodin in sample (n = 3)

Sampl	Add/ $\mu\text{g}$	Found/ $\mu\text{g}$	Recovery/ %
Juice	5.40	5.32	98.5
	5.40	5.28	97.8
	5.40	5.30	98.2
	5.40	5.28	97.8
Skin	5.40	5.27	97.6
	5.40	5.25	97.2
	5.40	5.31	98.3
	5.40	5.34	98.9
Gel	5.40	5.32	98.5
	5.40	5.44	101.0
	5.40	5.46	101.1
	5.40	5.47	101.2

表 3 扫描速率对  $I_p$  和  $E_p$  的影响Tab. 3 Effect of the scan rates on the  $I_p$  and  $E_p$ 

$v$ (V/ s)	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100	0.200	0.500
$I_{pa}/ \mu\text{A}$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0	2.1
$E_{pa}/ \text{V}$	- 0.40	- 0.40	- 0.40	- 0.38	- 0.38	- 0.36	0.34
$E_{pc}/ \text{V}$	- 0.41	- 0.42	- 0.43	- 0.44	- 0.45	- 0.47	- 0.49

### 3 电极反应和机理探讨

#### 3.1 循环伏安图及扫描速度的影响

富集 2 min 后连续扫出芦荟大黄素在 0.1 mol/L HAc 底液中的循环伏安扫描见图 2。在扫描速度为 20 ~ 400 mV/s 范围内, 测定峰电流  $I_p$ 、峰电位  $E_p$  随其变化。结果峰电流  $I_p$  与扫描速度成正比, 说明电极反应为吸附芦荟大黄素的反应<sup>[10]</sup>, 而在阳极溶出实验 - 0.8 V 电位下富集中, 实际为吸附还原态的芦荟大黄素的阳极氧化, 其峰电位  $E_{pa}$  和  $E_{pc}$  随扫描速度的增加分别稍向正或负移 (见表 3), 所以可用吸附控制条件下的峰电位和峰电流扫描公式求得该电极反应的电子转移数<sup>[11]</sup>, 如式 (1):

$$E_p = E^0 + b \lg k - b \lg v \quad (1)$$

$E^0$  是标准电极电位,  $b = 2.303$

$RT/nF$ ,  $k$  为电极反应速率常数。

对表 3 中的  $E_p$  和  $v$  值进行数据处理,

作  $E_p \sim \lg v$  图得一直线, 回归方程为  $E_{pa} = 0.048 \lg v - 0.327$ ;  $E_{pc} = -0.061 \lg v - 0.514$ 。得  $n = 1.24$ , 若按理论计算, 通常取  $a = 0.5^{[14]}$ , 由此得  $n = 2.48$ ,  $a = 0.62$ ; 同理有:  $n = 0.97$ ,  $n = 1.95$ ,  $a = 0.49$ 。

#### 3.2 溶液 pH 值的影响

实验结果表明, 在 HAc 溶液中加入 NaAc 调节溶液的 pH 值, 当 pH 为 2.9 ~ 8.0 时,  $I_p$  随 pH 值增大而减小直至消失,  $E_{pa}$  和  $E_{pc}$  随 pH 值增大而负移, 峰电位差  $E_p$  却减小, 表明电极反应的可逆性随 pH 值增大而增强, 结果见表 4。  $E_p$  与 pH 值的线性关系为:

$$E_{pa} = -0.070 \text{ pH} - 0.180; E_{pc} = -0.053 \text{ pH} - 0.279$$

得:  $E_{pc}/\text{pH} = -0.0538$ ;  $E_{pa}/\text{pH} = -0.070$

这是由于二取代-9,10-蒽醌在水溶液中还原为氢醌后可发生异构重排反应, 在良好质子源体系中有利于该重排反应发生<sup>[12]</sup>, 故  $I_p$  随 pH 增大而减小, 而  $E_p$  随 pH 值增大而负移, 这与文献<sup>[12]</sup>报道一致。

根据电极反应质子数 ( $m$ ) 与  $E_p$  和 pH 线性关系, 斜率  $E_{pc}/\text{pH} = -2.303 RTm/nF$ <sup>[13]</sup>, 实验得到  $E_{pc}/\text{pH}$  为 52.8 mV, 求得  $m = 2$ 。

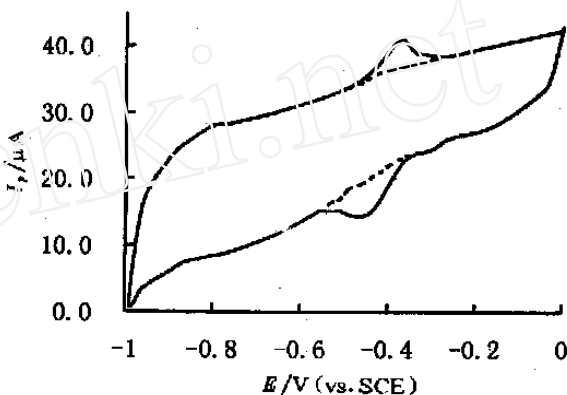


图2 芦荟大黄素循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Aloe-emodin in HAc solution

— 0.1 mol/L HAc (pH = 2.89) +  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L Aloe-emodin

- - - 0.1 mol/L HAc (pH = 2.89)

表 4 pH 值对芦荟大黄素峰电位和峰电流影响

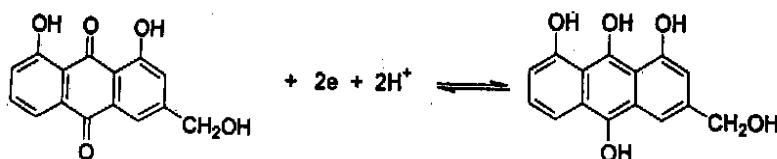
Tab. 4 Effect of pH on peak current and peak potential of Aloe-emodin

pH	Peak current		Peak potential	
	$I_{pa}/\mu A$	$I_{pc}/\mu A$	$-E_{pa}/V$	$-E_{pc}/V$
2.89	5.0	5.0	0.38	0.45
4.54	4.0	4.0	0.50	0.48
5.33	2.0	2.5	0.55	0.57
6.33	1.0	1.0	0.62	0.62
6.74	1.0	1.0	0.65	0.64
8.01	0	0		

### 3.3 表面活性剂对峰电流的影响

分别加入浓度均为 1 % (mL / mL) 的阳离子表面活性剂 CTMAB ,非离子型表面活性剂 Tween80、OP ,阴离子表面活性剂 SDS 各 0.5 mL ,皆使峰电流大大下降 ,其中以非离子型表面活性剂降低最严重 ,进一步表明了电极反应的吸附性质。

综上所述 ,芦荟大黄素的电极反应机理应为 :



## 4 结 论

1) 本文拟定的测定芦荟大黄素的导数阳极溶出伏安法 ,操作简便 ,灵敏度高 ,干扰少 ,可用于不同品种芦荟中芦荟大黄素的直接测定。

2) 芦荟大黄素在 HAc 溶液中呈现一对准可逆双电子转移过程 ,峰电流和峰电位随溶液 pH 值不同而改变。

## Study of Electrochemistry of Aloe-emodin and Determination of It with 1.5th Order Derivative Anodic Stripping Voltammetry

LIN Xin-hua , HUANG Li-ying , CHEN Wei ,

LUO Hong-bin , QIU Bin , LI Chun-yan

(Dept. of Pharmaceutical , Fujian Medical Univ. , Fuzhou 350004, China)

**Abstract :** In 0.1 mol/L HAc solution (pH = 2.89) , the voltammetric behaviours of aloe-emodin

at a glassy carbon electrode has been studied. One pair of current peak of the voltammogram may be attributed to a quasireversible two-electron transfer of aloe-emodin molecules at the glassy carbon electrode. A new method, the derivative anodic stripping voltammetry, for aloe-emodin determination is described. The adsorptive potential of aloe-emodin is  $-0.80\text{V}$  (vs. SCE), while its stripping potential is  $-0.38\text{V}$  (vs. SCE). The peak current is proportional to the concentration of aloe-emodin over the range of  $2.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ . The method is simple, rapid and reliable for aloe-emodin analysis.

**Key words:** Aloe-emodin, Voltammetry, Derivative anodic stripping voltammetry, Determination

## References:

- [1] Ye Yibin, Zhang Xiaohua, Li Han. Anthracene derivatives extracted, separated and identified from aloe [J]. Journal of Chinese National Folk Medicine, 1999, 37:77.
- [2] Miguel R B, et al. Comparative evaluation of aloe vera in the management of burn wounds in guinea pigs[J]. Plast Reconstr Surg, 1988, 81(3):386.
- [3] Davis R H, Leitner M G. Topical anti-inflammatory activity of Aloe vera as measured ear swelling[J]. Journal of the American Pediatric Medical Association, 1987, 77(11):610.
- [4] Gauntt C J, Wood H J, McDaniel H R, et al. Aloe polymannose enhances anti-coxsackievirus antibody titres in mice[J]. Phytother Res, 2000, 14(4):261.
- [5] Yuan Axin, Kang Shuhua, Tan Lin, et al. The study on the chemical constituents of aloe vera L. var chinensis (Haw) Berg[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 1994, 25(7):339.
- [6] Gu Wenxiang, Zu Shuqin. Cultivation and Utilization of Aloe [M]. Shanghai: Shanghai Science Popular Press, 1999. 198.
- [7] Guo Qing, Lu Jin. HPLC determination of anthraquinone in radix polygori multiflori and radix polygoni multiflori preparata[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2000, 20(5):326.
- [8] Zong Yuyin, Yu Mantang, Zhu Zhiqing, et al. Micellar electrokinetic capillary chromatography separation and determination of chinese traditional medicine several rheum species[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1995, 30(8):594.
- [9] Zhou Jihong, Li Reishi, Liu Zhihong, et al. HPTLC determination of three anthraquinone derivatives of Chinese rhubarb in plasma[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 1995, 15(6):36.
- [10] Anson F. (translated by Huang Weizeng et al). Electrochemistry and Electro-analytical Chemistry[M]. Beijing: Peking University Press, 1983. 14.
- [11] Laviron E. Adsorption, Autoinhibition and Autocatalysis in Polarography and in Linear Potential Sweep Voltammetry[J]. J. Electroanal. Chem., 1974, 52:355.
- [12] Brodbent A D, Sommermann E F. The reduction of 9,10-anthraquinols. Part 2. Polarography of 2-hydroxy-9,10-anthrahydroquinones[J]. J. Chem. Soc. (B), 1968:519.
- [13] Zou Hong, Yuan Zhoubin. Investigation on electrochemical behavior of emodin and its application[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1997, 32(4):310.
- [14] Gao Xiaoxia. Polarographic Catalysis Wave[M]. Beijing: Science Press, 1991. 171.