

# 鹿蹄草素的电化学检测研究

栗进才<sup>1</sup>, 黄鹏<sup>2\*</sup>

(1. 亳州职业技术学院药学院, 安徽 亳州 236800;

2. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230038)

**摘要:**建立鹿蹄草素的电化学检测方法,并用于鹿蹄草素的含量测定。在0.10 mol/L的Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH=6.86)缓冲溶液中,50 mV/S的扫描速度下,用差分脉冲伏安法对鹿蹄草素进行含量测定,鹿蹄草素在玻-碳工作电极上出现一对氧化还原吸收峰,鹿蹄草素的氧化峰电流与其浓度在4.0×10<sup>-7</sup>~2.4×10<sup>-6</sup> mol/L的范围内呈良好的线性关系,其线性回归方程为: $I = -49.7197 - 1.2872C$ ,  $r = 0.9967$ ,检出限为4.0×10<sup>-7</sup> mol/L。该方法操作简便、快捷、结果可靠。

**关键词:**鹿蹄草素;电化学;含量测定

中图分类号:R917

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0168-02

## Electrochemical detection of pyrolin

LI Jin-cai<sup>1</sup>, HUANG Peng<sup>2\*</sup>

(1. BoZhou Vocational and Technical College, BoZhou 236800, China;

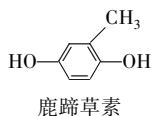
2. Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230038, China)

**Abstract:** An electrochemical detection method is established and used for determination of Pyrolin content. The results show that there is an oxidization peak of Pyrolin in 0.10 mol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> buffer solution (pH=6.86). The peak current percentile and its concentration have a good linear relationship within the framework of the 4.0×10<sup>-7</sup>~2.4×10<sup>-6</sup> mol/L. Regression equation is: $I = -49.7197 - 1.2872C$  ( $r = 0.9967$ ). The limit of detection is 4.0×10<sup>-7</sup> mol/L. It indicates that this method is easy, reliable and rapid.

**Key words:** Pyrolin; electrochemistry; content determination

鹿蹄草素(Pyrolin)化学名2-甲基-1,4-苯二酚(2-Methy-1,4-Benzenediol),是鹿蹄草科植物鹿蹄草(Pyrola rotundifolia ssp. chinensis)的有效成分之一,对呼吸道、尿道及消化道感染等有较好的疗效,对真菌亦有杀灭作用<sup>[1-3]</sup>。

由于鹿蹄草素具有抗菌、抗腐、保鲜作用,广泛地应用于药品、兽药、农药及果蔬防腐保鲜剂中<sup>[4-11]</sup>。目前对鹿蹄草素的含量测定主要采用高效液相色谱法<sup>[12]</sup>。笔者通过对鹿蹄草素的结构研究,利用其为氢醌类化合物的特点,应用电化学的方法对其性质和含量进行研究,建立了差分脉冲伏安法测定含量的方法。



## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

LK2005A型电化学工作站(天津兰力科化学电子高技术有限公司生产);pH计(PHS-3CA型,上海大普仪器有限公司生产);分析天平(FA1104N

型);超声器(HS3120型,天津恒奥科技发展有限公司生产);三电极系统:玻-碳电极为工作电极,银-氯化银电极为参比电极,铂电极为对电极。

鹿蹄草素标准品0.1 mol/L(由盐城捷阳精细化工有限公司提供,质量分数大于98%);甲醇(分析纯);无水乙腈(分析纯);0.1 mol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>与NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH=4.0、5.7、6.86、9.18)缓冲溶液(PBS);所需溶液都采用重蒸水配制而成。

### 1.2 鹿蹄草素标准溶液的配制

精密称取0.6200 g鹿蹄草素标准品于烧杯中,用适量的甲醇溶解,用玻璃棒转移到50 mL容量瓶中,然后用甲醇定容至刻度。

## 2 实验方法

### 2.1 循环伏安法

精密移取10 μL的0.1 mol/L的鹿蹄草素标准溶液,注入5.0 mL磷酸盐缓冲液中,向溶液中充氮气1~2 min,以玻-碳电极为工作电极,银-氯化银电极为参比电极,铂丝为对电极,以50 mV/s在-0.6~0.6 V之间进行循环伏安扫描<sup>[13]</sup>,结果如图1所示。图1中曲线1是在pH为6.86缓冲溶液

中加入了 0.1 mol/L 的标准溶液的循环伏安图,图 1 曲线 2 是 pH 为 6.86 的缓冲溶液循环伏安图,由曲线 1 和曲线 2 的比较可知,鹿蹄草素在 0.188 V 和 0.150 V 具有一对明显的氧化还原峰,该峰位置可作为鹿蹄草素在此条件下的定性依据。

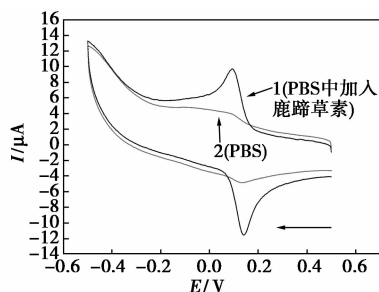


图 1 循环伏安图

## 2.2 差分脉冲伏安法

利用 LK2005A 电化学工作站,选用上述三电极体系,把仪器调整到差分脉冲伏安模式,调整扫描电位范围为  $-0.4 \sim 0.6$  V,脉冲振幅为 0.05 V,脉冲宽度为 0.02 s。在 pH 为 6.86 PBS 中进行扫描测定,记录伏安曲线,如图 2 所示<sup>[13]</sup>。测定前,溶液通氮气 1~2 min 除氧,每次测定前应对电极抛光,并超声清洗干净。

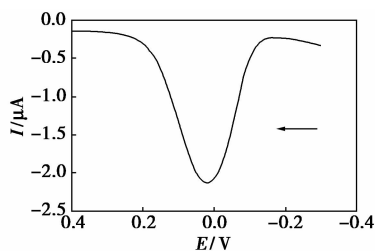
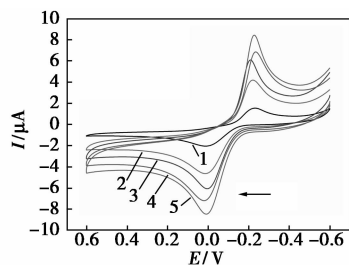


图 2 鹿蹄草素差分脉冲伏安图

## 3 结果与讨论

### 3.1 扫描速度的影响

不同扫描速度下的鹿蹄草素循环伏安图如图 3 所示。由图 3 可见,鹿蹄草素溶液(pH 6.86)随着



1—10 mV/s;2—50 mV/s;3—90 mV/s;4—130 mV/s;5—170 mV/s

图 3 不同扫描速度下的鹿蹄草素循环伏安图

扫描速度的增大其峰形逐渐变宽。在扫描速度低于 10 mV/s 时,不再出峰,在 170 mV/s 时峰形过宽。从实验结果可以看出,鹿蹄草素在 50 mV/s 到 130 mV/s 出现的峰形较好,故选 50 mV/s 用来定性、定量。

### 3.2 标准曲线的建立

配制  $4.0 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-6}$  mol/L 的鹿蹄草素的标准溶液,以 PBS 作为底液。测定不同浓度的鹿蹄草素溶液的峰电流,如图 4 所示。通过实验发现鹿蹄草素的浓度在  $4.0 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-6}$  mol/L 范围内与氧化峰电流呈线性关系,线性方程为  $I = -49.7197 - 1.2872C$  ( $r = 0.9988$ ),  $N = 5$ ,  $SD = 0.0953$ ,检出限为  $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L。

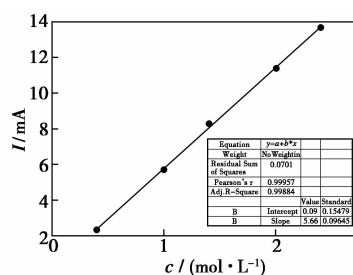


图 4 不同浓度的鹿蹄草素溶液的标准曲线

## 4 结论

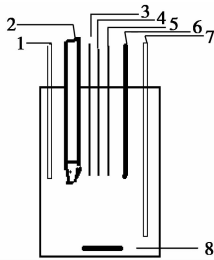
在 0.10 mol/L 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  底液(pH 6.86)中,在 50 mV/s 的扫描速度下,鹿蹄草素标准品在玻-碳电极出现一对氧化还原峰。其氧化峰电流与浓度在  $4.0 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-6}$  mol/L 范围内有良好的线性关系,其线性回归方程为:  $I = -49.7197 - 1.2872C$ ,  $r = 0.9967$ ,检出限为  $4.0 \times 10^{-7}$  mol/L。

建立的电化学测定鹿蹄草素含量的方法准确、可靠、重现性好,可以作为鹿蹄草素含量测定的一种方法。

### 参考文献

- [1] 上海中医学院附属曙光医院中草药试验小组. 鹿蹄草抗菌成分-鹿蹄草素的分离提取合成[J]. 中草药通讯, 1976, 7(7):12.
- [2] 杨铿. 鹿蹄草素治疗肠道感染 82 例报告[J]. 上海医学, 1978, (7):57-58.
- [3] 潘维明,王左,姚洁明. 鹿蹄草素治疗肺炎 80 例小结[J]. 四川中医, 1983, (6):23.
- [4] 徐文方,李孝常,董德杰,等. 鹿蹄草素的体内药效学研究[J]. 山东医科大学学报, 1996, 34(3):252-254.

[ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]、硫酸高铁铵 [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ], 实验用水均为二次蒸馏水。实验通过通入  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  来改变水中的氧气含量, 通过氢氧化钠和盐酸来调节 pH, 采用 SYP- II 玻璃恒温水浴槽来改变温度, 意大利哈纳公司的 HI9143 溶解氧仪进行溶解氧质量浓度的测定, 实验装置如图 1 所示。



1—出气口;2—溶解氧电极(哈纳 HI9143);3—铂电极;4—饱和甘汞电极;5—铂丝电极;6—pH 计;7—进气口;8—磁转子

图 1 实验装置

## 1.2 实验方法

由于溶解氧对氧化还原电位的测定具有重要的影响<sup>[7-9]</sup>, 故采用氧化还原电位来测定水中溶解氧的质量浓度, 由于氧化还原电位测量不稳定、耗时, 故笔者采用准平衡法来进行测量。电化学测试采用经典的三电极体系, 饱和甘汞电极(SCE)和铂丝电极作为参比电极和辅助电极, 铂电极为工作电极。采用国产的 RST5202 电化学工作站进行分析测试, 首先给铂电极恒定的 680 mV 电压进行阳极极化, 极化时间为 15 s, 接着切断电源进行去极化, 在去极化后进行  $E-t$  测试。然后给铂电极 -680 mV 的电压进行阴极极化, 极化时间也是 15 s, 接着切断电源进行去极化, 在去极化后进行  $E-t$  测试。对于大多数的测试样品, 电极电位  $E(\text{mV})$  和去极化时间的对数  $\log t$  间存在直线关系<sup>[10]</sup>, 阳极去极化与阴极去极化的延长线的交点就是平衡电位。平衡电位加上该温度下参比电极的电位值, 即是氧化还原电位(相

对于氢标准电极电位), 然后利用氧化还原电位与溶解氧质量浓度建立方程, 从而对溶解氧质量浓度进行测定。

## 1.3 铂电极的校正与处理

铂电极在测试电位过程中由于发生极化和污染, 故铂电极要进行校正。用 PH-3C 型酸度计测量电极电位, 以铂电极为指示电极, 因铂表面化学吸附氧气而产生的单分子“氧化物”层是导电的, 不影响电极 ORP 测量的灵敏度。且铂有较高的催化能力, 使测量溶液能较快建立平衡, 获得较为精确的测量。饱和甘汞电极为参比电极, 将两电极插入具有固定电位的标准溶液中, 其电位值应与标准值相符, 插入硫酸亚铁铵和硫酸高铁铵标准溶液中, 25℃ 时氧化还原电位为 +430 mV<sup>[11]</sup>, 如实测与标准电位差的结果大于  $\pm 5$  mV, 则铂电极需要净化。有时候测量时电位波动会很大, 这主要是因为铂电极并非绝对的惰性, 其表面可形成氧化膜(如  $\text{PtO}$  和  $\text{PtO}_2$  等)或吸附其他物质如吸附氢分子和氧分子, 响应更滞缓, 影响各氧化还原电对在铂电极上的电子交换速率, 因此平衡电位的建立极为缓慢, 这是影响测定精度的关键因素, 所以宜使用表面光滑或抛过光的铂电极, 每次测量要对铂电极进行清洗, 一般用 1:1 的硝酸进行浸泡, 后用蒸馏水处理清洗, 最后在浸泡液中浸泡 6 h 后使用<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

采用意大利哈纳公司的 HI9143 溶解氧测定仪来测量水中溶解氧质量浓度。在同一温度下, 容器要进行密封(如图 1), 防止空气中的氧气进入, 通过通入氮气来改变水中的氧气含量, 然后用准平衡方法测量不同溶解氧质量浓度相对应的氧化还原电位, 最后以测得的溶解氧质量浓度和相对应氧化还原电位作图。

(上接第 169 页)

- [5] 于庆华, 殷文政, 艾启俊, 等. 鹿蹄草素对金黄色葡萄球菌和绿脓杆菌的抑制效果观察[J]. 中国食品学报, 2008, 29(4): 90-93.
- [6] 艾启俊, 于庆华, 张红星, 等. 鹿蹄草素对金黄色葡萄球菌的抑制作用及其机理研究[J]. 中国食品学报, 2007, 7(2): 33-37.
- [7] 魏月琴, 艾启俊, 吴振宇. 鹿蹄草素对链格孢病菌的抑制机理初探[J]. 食品科技, 2009, 34(10): 159-162.
- [8] 吴小虎, 艾启俊, 于庆华, 等. 鹿蹄草等中草药对水果褐腐病菌的抑制作用[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 230-233.

- [9] 张伟, 艾启俊, 吴小虎. 鹿蹄草素对几种果蔬采后病原真菌的离体抑制作用研究[J]. 北京农学院学报, 2007, 22(2): 47-50.
- [10] 艾启俊, 张伟, 吴振宇, 等. 鹿蹄草素对苹果轮纹病菌的抑制作用及其超微结构的研究[J]. 中国食品学报, 2009, 9(2): 41-46.
- [11] 魏月琴, 艾启俊, 吴振宇. 鹿蹄草素在草莓保鲜中的应用研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(10): 84-88.
- [12] 李剑勇, 赵荣材, 张继瑜, 等. 猪血浆中鹿蹄草素 HPLC 测定及药代动力学研究[J]. 药物分析杂志, 2001, 21(2): 112-114.
- [13] 黄鹏, 黄和平, 栗进才, 等. 麝香草酚电化学检测方法的研究[J]. 中国药事, 2010, 24(8): 747-749. ■