

单扫示波极谱法测定槐米和芦丁制剂中芦丁的含量 Δ

中国科学技术大学研究生院(北京 200039) 马志茹* 袁倬斌**

摘 要 利用单扫示波极谱法测定了槐米和芦丁制剂(芦丁片、复方芦丁片)中芦丁的含量。芦丁在 0.1 mol/L NaAc-HAc 缓冲液(pH=3.5)中于-1.38 V(vs. SCE)左右产生灵敏的还原波。主峰与其浓度在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 9.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内呈线性关系,检测限为 1.5×10^{-10} mol/L。考察了人体中常见物质的影响,探讨了电极反应机理。对样品可不经分离,直接测定,方法简便,准确可靠。

关键词 单扫示波极谱法 槐米 芦丁 芦丁制剂

芦丁(rutin)又名芸香甙、维生素 P、紫榭皮甙等,是广泛存在于豆科植物槐、冬青科植物毛冬青、木犀科植物连翘、蓼科植物荞麦中的一种黄酮类化合物,具有抗炎作用,维生素 P 样作用,抗病毒和抑制醛糖还原酶作用,能降低毛细血管通透性,临床上用于防治脑溢血、高血压、视网膜出血、紫癜、急性出血性肾炎和慢性气管炎等^[1]。槐米为豆科植物槐 *Sophora japonica* L. 的干燥花蕾,主要成分为芦丁等,具有清热、凉血、止血之功效。芦丁的含量测定方法有:脉冲极谱法^[2]等。张秀琴和徐礼荣利用脉冲极谱法测定了槐花中芦丁的含量,方法较简便,但其线性范围窄。文昌河等^[3]对维生素 P 的电化学性质进行了研究,但未做深入的研究。我们在原工作的基础上,进一步研究了芦丁的极谱行为,已报道了清除活性氧自由基的作用^[4],现报道利用单扫示波极谱法直接测定了槐米和芦丁制剂(芦丁片、复方芦丁片)中芦丁的含量,灵敏度限高(是其他方法所测结果的 $10 \sim 10^4$ 倍),而且单扫示波极谱法所用仪器价廉易得,易于推广使用;对槐米和芦丁制剂中芦丁的含量测定,可不经预先分离直接进行,样品中其它成分不干扰测定。由于芦丁是一种广泛

存在于许多植物中的黄酮类化合物,本法对其他黄酮类化合物,亦可提供一种简便、快捷、灵敏、准确可靠的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂:JP₃-1 型示波极谱仪(山东电讯七厂),三电极系统:滴汞工作电极、饱和甘汞参比电极,铂丝对电极;XJP-821 型新极谱仪(中科院长春应化所,江苏电分析仪器厂),303A 型静汞电极(美国 EG&G 普林斯顿应用研究公司),3036 型 X-Y 轴记录仪(四川仪表四厂,重庆)。

芦丁对照品(中国药品生物制品检定所):称取 0.1661g 芦丁(含 3 个结晶水),用热无水乙醇溶解并定容至 25 mL 棕色容量瓶中,其浓度为 1.0×10^{-2} mol/L。

槐米(产地北京)、芦丁片和复方芦丁片为市售品;阴离子(十二烷基硫酸钠)、阳离子(四丁基碘化铵)、非离子型(Triton X-100)表面活性剂;NaAc-HAc 等底液。所用试剂均为分析纯,水为二次石英蒸馏水。

1.2 实验方法:分别取不同量的 1.0×10^{-2} mol/L 芦丁标准溶液于 10 mL 容量瓶中,加支持电解质至刻度,摇匀。在 JP₃-1 型示波极谱仪上单扫记录二阶导数还原波。扫描电

* Address: Ma Zhiru, Graduate School, Chinese University of Sciences and Technology, Beijing

Δ 本文系国家自然科学基金和中科院长春应化所电分析化学开放实验室基金资助项目

马志茹 女, 27 岁, 博士研究生, 已发表学术论文 20 余篇。

袁倬斌 男, 59 岁, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为有机电化学, 天然物质的分离、纯化、分析, 已发表学术论文近 200 篇。

位: $-1.10 \sim -1.60 \text{ V}$ 。

2 实验条件

2.1 底液的选择: 对多种底液进行试验, 结果显示芦丁在 NaAc-HAc 、 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 等底液中都出现极谱还原波, 尤为 NaAc-HAc 介质中还原波的灵敏度高, 峰形尖锐(图 1)。还原电位 $E_p = -1.38 \text{ V}$, 因此本文选 NaAc-HAc 缓冲液做底液。

2.2 pH 值的影响: 实验测定了芦丁在不同 pH 值下的二阶导数还原波, 发现在 $\text{pH} = 3.19 \sim 5.0$ 之间, 峰电位随 pH 值的增大略向负移。峰电流随 pH 值增大而增大后又下降, 其中在 $\text{pH} = 3.5$ 左右峰电流最大且稳定。因此选择 $\text{pH} = 3.5$ 的 $0.1 \text{ mol/L NaAc-HAc}$ 溶液为底液。

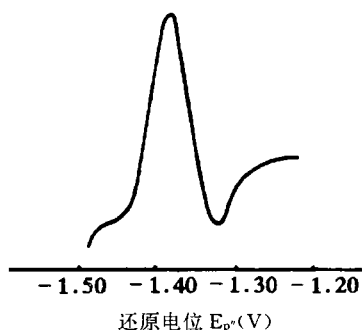


图 1 芦丁的二阶导数波

$\text{pH } 3.5$ $0.1 \text{ mol/L NaAc-HAc}$; $C_{\text{rut}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; E_p -vs, SCE

在上述条件下, 人体中常见物质(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、柠檬酸、Vc 等)对芦丁的测定没有干扰。

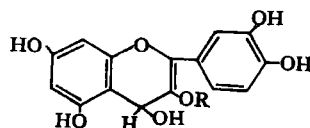
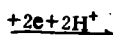
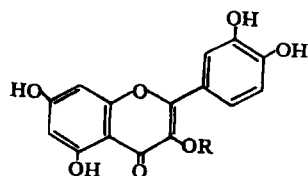


图 2 电极反应图

3.1.2 芦丁制剂中芦丁的含量测定: 准确称取不同厂家、批次的芦丁片和复方芦丁片各一片, 研成粉末, 用少量乙醇加热抽提 2h (薄

2.3 工作曲线: 在 $\text{pH} = 3.5$ 的 $0.1 \text{ mol/L NaAc-HAc}$ 底液中, 用芦丁标准系列溶液进行测定。结果表明: 芦丁还原波峰高(Y)与浓度(X)在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内呈线性关系, 其回归方程为 $Y = 10.1 + 4.9 \times 10^5 X$ ($S = 0.8$), 相关系数为 0.998, 检测限为 $1.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 。

2.4 电极反应性质及机理: 取 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 芦丁溶液, 在 $-0.10 \sim -1.60 \text{ V}$ 区间内, 其电毛细管曲线明显低于底液的曲线, 但电毛细管曲线极大电位不变。分别加入不同类型的表面活性剂, 阳离子、阴离子和非离子型表面活性剂均使极谱峰电流下降, 上述行为具有中性分子吸附波的特征^[5]。

循环伏安图有还原波而无氧化波, 且随循环扫描次数的增加, 还原峰很快减小。普通极谱对数作图法呈折线, 说明极谱波为不可逆吸附波。对数作图法求得电子转移数 n 为 2, ΔE 与 ΔpH 作图求得质子转移数等于 2。电极反应见图 2。

3 结果与讨论

3.1 样品的测定

3.1.1 槐米中芦丁的含量测定: 精密称取干燥的槐米细粉(过 40 目筛) 0.3 g 。加入适量乙醇加热回流提取 2 h, 冷却, 放置 8 h, 薄层检查芦丁已被提取完全。提取液转移到 25 mL 容量瓶中, 用乙醇定容。取 $50 \mu\text{L}$ 上层清液于 10 mL 电解杯中, 加入 $10 \text{ mL pH} = 3.5$ 的 $0.1 \text{ mol/L NaAc-HAc}$ 底液, 用单扫示波极谱法进行测定。结果槐米中芦丁含量(%)为: 21.41 ± 0.16 ($n = 6$), $\text{RSD}\% = 0.74\%$ 。

层检查芦丁已被提取完全), 放置一段时间后, 提取液转移到 10 mL 容量瓶中, 用乙醇定容。取 $50 \mu\text{L}$ 上层清液, 加 0.1 mol/L 的

NaAc-HAc(pH=3.5)10 mL,用单扫示波极谱法进行测定。平行测定 3 次。结果列于表 1。

表 1 芦丁片及复方芦丁片中芦丁含量
(相当于标示量%,n=3)

编号	芦丁片 (北京 960201)	芦丁片 (天津 9512279)	复方芦丁片 (天津 9511022)
1	99.64	99.48	99.25
2	99.21	99.76	99.45
3	99.58	99.32	98.76
X±S	99.48±0.23	99.52±0.22	99.15±0.35
RSD%	0.24	0.22	0.36

表 2 回收率试验结果(n=3)

样品	加入量(mg)	测得量(mg)	回收率(±s)	RSD%
槐米	0.86	0.84~0.87	99.22±1.78	1.79
芦丁片 (北京某药厂 960201)	1.24	1.21~1.23	98.39±0.81	0.82
芦丁片 (天津某厂 9512279)	1.46	1.44~1.45	98.86±0.40	0.40
复方芦丁片 (天津某药厂 9511022)	1.65	1.63~1.64	99.19±0.35	0.35

3.2 加样回收率试验:在已知芦丁含量的样品溶液中,精密加入不同量的芦丁标准溶液,按上述条件进行回收率测定,结果列于表 2。

本文利用单扫示波极谱法直接测定了槐米和芦丁制剂(芦丁片、复方芦丁片)中芦丁的含量,样品可不用分离,直接测定,操作简便,方法灵敏,快速,准确可靠,是一种测定药品中芦丁含量的有效方法。

参 考 文 献

1 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京:人民卫生出版社,1986. 902
2 张秀琴,等. 药物分析杂志,1986,6(3):149
3 文昌河,等. 中国科技大学研究生院学报,1989,6(1):69
4 马志茹,等. 分析化学,1997,25(12):1465
5 李南强,等. 北京大学学报(自然科学版),1994,30(4):438

(1997-06-06 收稿)

Determination of Rutin in Japanese Pagodatree (*Sophora japonica*)
and Rutin Products by Single Sweep Oscillopolarography

Ma Zhiru, Yuan Zhuobin (Graduate school,USTC,Academia Sinica,Beijing 100039)

Abstract Contents of rutin in *Sophora japonica* L. and rutin products (rutin tablets and compound rutin tablets) were determined by single-sweep oscillopolarography. In 0.1 mol/L NaAc-HAc (pH=3.5) buffer solution, rutin showed a well defined cathodic peak, with a peak potential of 1.38V(V.,SCE). The peak height is linearly proportional to its concentration in the range of $1.0 \times 10^{-8} \sim 9.0 \times 10^{-4}$ mol/L. The detection limit is 1.5×10^{-10} mol/L. The contents of rutin in *S. japonica* L. and rutin products can be directly determined without being separated previously. This method is simple, rapid and accurate.

Key Words single sweep oscillopolarography rutin *Sophora japonica* L. rutin products.

1998 年《中文科技资料目录——中草药》征订启事

《中文科技资料目录——中草药》系全国科技情报检索体系的期刊。由国家医药管理局天津药物研究院主办、中草药信息中心站出版。本刊是检索中草药技术文献的必备工具,收载信息量大,报道迅速,编排严谨,查找方便,曾获全国科技文献检索刊物评比一等奖、国家医药管理局全国医药情报成果二等奖,1995 年被评为天津市一级期刊。本刊为 16 开本,季刊,国内统一刊号:CN12—1107。每册定价 15 元,全年另加邮资费 10 元,全年共计 85 元(包括年度主题索引)。编辑部自办发行,欢迎订阅。银行信汇、邮局汇款均可。

编辑部地址:天津市南开区鞍山西道 308 号,国家医药管理局天津药物研究院内,邮政编码:300193
电话:(022)27381328