

[研究简报]

同一极谱底液中 7 种元素的导数波及其在中药微量元素同时分析中的应用

张泰铭, 曹娟, 梁逸曾

(中南大学化学化工学院中药现代化研究中心, 长沙 410083)

关键词 导数极谱波; 微量元素; 中药

中图分类号 O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)05-0865-03

中药中的某些微量元素在维生素、激素、酶和蛋白质等的生物学功能方面具有重要作用, 生物无机化学已在分子水平上揭示了人体内微量元素的作用机理^[1]. 因此, 测定中药微量元素的含量对于药效和药代动力学等研究具有重要意义^[2]. 目前, 测定中药微量元素大多采用原子吸收法(AAS). 但AAS难以用于多种元素同时测定, 而且基体效应和较多干扰会影响测定的准确性. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)因无光谱干扰而被认为是同时测定多种元素的良好方法. 但该方法仪器昂贵, 运行费用高, 存在某种程度的质谱干扰, 从而影响测定结果^[3]. 伏安分析法具有能同时测定多种微量物质^[4]、结果稳定和灵敏度高等优点, 因此有关微量元素配合物吸附波的研究报道较多. 但关于多种微量元素同时测定的配合物极谱波的研究报道尚不多见. 本文研究了由氨、氯化铵、明胶和抗坏血酸组成的底液中Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II)和Mn(II)配合物吸附波的优化条件, 提出一种同时快速测定中药中这7种微量元素的新方法, 并将其用于实际样品的测定.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 氨(3.0 mol/L)-氯化铵(3.0 mol/L)缓冲溶液(pH=9.26, 20 °C); 明胶(1.0 g/L); 抗坏血酸(8.0 g/L, 用前现配制); Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Fe 和 Mn 标准储备液(用基准物质制备); 盐酸; 过氧化氢; 氢氧化钠. 所用试剂均为分析纯; 实验用水为二次蒸馏水.

JP-303 型示波极谱仪(成都分析仪器厂), 采用三电极系统; MK-1 型光纤压控微波溶样炉(上海新科微波技术应用研究所); 25 型酸度计(上海精密科学仪器有限公司).

1.2 实验过程 (1) 样品消化. 准确称取 1 g 在 105 °C 烘箱内干燥至恒重的丹参粉末(或移取 10 mL 复方丹参注射液)置于聚四氟乙烯消化罐中, 加入 4.0 mL HCl(6.0 mol/L)和 1.0 mL H₂O₂(体积分数 30%), 加盖密封置于微波炉内消化 4 min. 丹参消化 2~3 次, 注射液消化 1~2 次, 每次消化结束时用流水冷却消化罐, 得透明状消化液, 将其定量转入 50 mL 容量瓶中, 加入 6 mol/L NaOH(约 $n \times 3.0$ mL, n 是消化次数)至弱酸性后用水稀释至标线, 摇匀. 将该溶液装于聚四氟乙烯瓶中置于冰箱备用.

(2) 极谱测定. 将适量 Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Fe 和 Mn 标准溶液或试液、5.0 mL 氨-氯化铵、4.0 mL 抗坏血酸、1.0 mL 明胶加入到 50 mL 容量瓶中, 稀释至标线并摇匀后转入小烧杯, 在 -0.30 ~ -1.75 V 内, 以 500 mV/s 速率进行阴极二阶导数波扫描, 分别在 -0.48, -0.63, -0.79, -1.04, -1.28, -1.44 和 -1.60 V 处记录 Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Fe 和 Mn 的峰电流(加标法测定).

2 结果与讨论

2.1 底液中 7 种微量元素的还原特征 在 -0.30 ~ -1.75 V 内, 用二阶导数波分两步分别扫描溶液 a [氨(0.30 mol/L) + 氯化铵(0.30 mol/L) + 抗坏血酸(0.64 g/L) + 明胶(0.02 g/L)] 和溶液 b [a +

收稿日期: 2006-05-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20235020)资助.

联系人简介: 张泰铭(1956 年出生), 男, 教授, 主要从事分析化学和中药化学研究. E-mail: taimingzhang@163.com

Cu(II) (3.2×10^{-5} mol/L) + Pb(II) (3.3×10^{-5} mol/L) + Cd(II) (3.3×10^{-6} mol/L) + Ni(II) (3.4×10^{-6} mol/L) + Zn(II) (8.4×10^{-6} mol/L) + Fe(II) (4.9×10^{-6} mol/L) + Mn(II) (7.3×10^{-6} mol/L)] 得伏安曲线 (图 1). 在扫描电位范围内底液不产生还原电流; Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Fe 和 Mn 的还原峰电位分别在 -0.48 , -0.63 , -0.79 , -1.04 , -1.28 , -1.44 , -1.60 V 处, 峰电位相差 ≥ 150 mV. 故测定微量元素时无波峰重叠干扰.

2.2 酸度的影响 实验结果表明, 酸度对极谱峰电流 (I_p) 和峰电位 (E_p) 都有影响. pH = 9.26 时, Pb, Cd, Ni, Zn 和 Fe 峰电流大而稳定, Cu 和 Mn

的稍有降低; 当改变氨和氯化铵浓度比时, 7 种微量元素的峰电位均随溶液 pH 值增加而线性负移, 其线性相关方程分别为 $E_{p(\text{Cu})} = -0.21 - 0.029\text{pH}$; $E_{p(\text{Pb})} = -0.37 - 0.028\text{pH}$; $E_{p(\text{Cd})} = -0.53 - 0.028\text{pH}$; $E_{p(\text{Ni})} = -0.76 - 0.030\text{pH}$; $E_{p(\text{Zn})} = -1.01 - 0.029\text{pH}$; $E_{p(\text{Fe})} = -1.17 - 0.029\text{pH}$ 和 $E_{p(\text{Mn})} = -1.34 - 0.028\text{pH}$ (25°C). 表明 H^+ 参与了电极反应. 另外, 从相应金属离子峰电位和 pH 关系式的斜率可见, 酸度变化对这些金属配合物峰电位之差 (ΔE_p) 影响不大. 实验结果还表明, 酸度太高, 由于氨分子中氮原子的质子化降低了配合物稳定性, 使峰电流变小; 酸度太低, 参与电极反应的 H^+ 浓度降低以及金属离子水解, 也会使峰电流减小. 实验选择 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 (pH = 9.26) 来控制溶液酸度.

2.3 配合物在电极上的吸附性能 (1) 电毛细管曲线. 图 2 为测定的电毛细管曲线, 可见, 当 7 种离子之一存在于溶液中时, 电毛细管曲线高度一般比纯底液的低 [除 Mn(II) 和 Fe(II) 配合物分别在 $-10 \sim -110$ mV 和 $-10 \sim -300$ mV 范围外], 表明 7 种配合物能在电极表面产生某种程度的吸附. 由图 2 还可见, 这些金属配合物吸附性能相对强度顺序为 $\text{Cd(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Fe(II)}$. 另外, 所有金属配合物电毛细管曲线零电荷点的横坐标正移, 表明配合物离子带正电, 即金属离子配合物的配体或主要配体是氨分子. 从上述峰电位和 pH 线性关系式的斜率可以看出, 7 种金属离子配合物均有 2 个电子参与电极反应. (2) 极谱峰电流和汞柱高度关系. 实验结果表明, 汞柱高度在 $25 \sim 65$ cm 范围内与 7 种配合物极谱峰电流呈线性关系, 即底液中这些金属离子

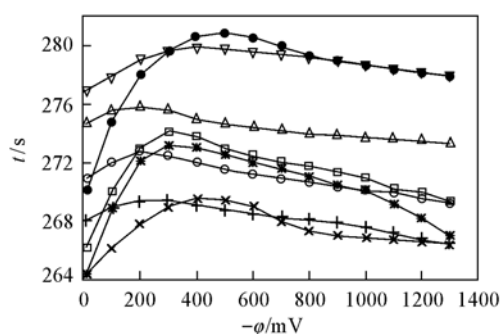


Fig. 2 Electrocapillary curves of the different solutions

Height of mercury column: 40 cm; temperature: 21°C . ●: the substrate solution [ammonia (0.30 mol/L) + ammonium chloride (0.30 mol/L) + ascorbic acid (0.64 g/L) + gelatin (0.02 g/L)]; ○: ● + Cu(II) (3.2×10^{-5} mol/L); ×: ● + Pb(II) (3.3×10^{-5} mol/L); +: ● + Cd(II) (3.3×10^{-6} mol/L); *: ● + Ni(II) (3.4×10^{-6} mol/L); □: ● + Zn(II) (8.4×10^{-6} mol/L); ▽: ● + Fe(II) (4.9×10^{-6} mol/L); △: ● + Mn(II) (7.3×10^{-6} mol/L).

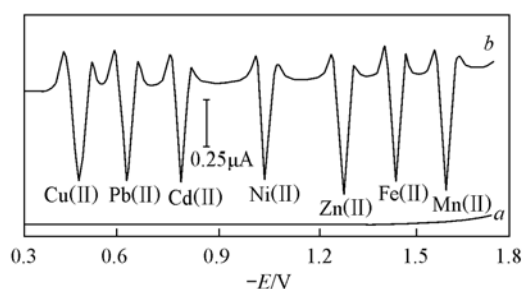


Fig. 1 Reduction characters of Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), Mn(II) and components in the substrate solution

Potential scan rate: 500 mV/s; height of mercury column: 45 cm; temperature: 15°C ; a: solution a; b: solution b.

配合物的极谱波均具有相应的吸附性. (3) 温度和峰电流关系. 当温度低于最大峰电流对应温度时, 所有配合物极谱峰电流均随温度上升而增强, 而在高于最大峰电流对应温度时, 均随温度上升而减弱, 表明 7 种配合物极谱波均有不同程度的吸附性. Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Fe 和 Mn 的最大峰电流温度分别为 40.0 , 39.0 , 35.0 , 34.5 , 32.5 , 32.0 和 30.0°C , 即 7 种金属配合物吸附性的相对强度与电毛细管实验结果一致. (4) 峰电流与电位扫描速率的关系. 实验结果表明, 7 种配合物极谱波峰电流与电位扫描速率呈线性关系, 根据 Bond^[5] 的报道, 这些极谱波都有相应程度的吸附性.

2.4 试剂用量的选择 (1) 氯化铵和氨及其缓冲液. 实验结果表明, 当溶液中氨的浓度大于 0.20 mol/L 时, 所有配合物极谱峰电流均趋于恒定. 等浓度氨和氯化铵组成的缓冲体系可控制溶液 pH 值在 9.26. 实验中采用 5.0 mL 由氨 (3.0 mol/L) 和

氯化铵(3.0 mol/L)组成的缓冲剂控制溶液 pH 值。(2) 抗坏血酸. 不加抗坏血酸时, 微量元素难以准确测定, 尤其是 Fe(II) 易被氧化, 溶液中没有抗坏血酸时其配合物吸附波峰电流会迅速减小, 而在底液中加入 ≥ 2.5 mL 抗坏血酸时, 室温下其峰电流至少稳定 45 min. 抗坏血酸也能将存在于溶液中的 Fe^{3+} 还原成低价态 Fe^{2+} . 实验选用 4.0 mL 抗坏血酸。(3) 明胶. 实验选用 1.0 mL 明胶作为抑制剂, 以提高测定结果的重现性和准确度。

2.5 时间的影响 在本极谱体系中, 不仅 7 种金属离子的配位反应均很迅速, 而且所有配合物都有良好的稳定性. 除 Fe(II) (≥ 45 min) 外, 其余离子峰电流强度稳定时间均超过 24 h.

2.6 干扰实验 实验结果表明, 大量的 F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 以及 Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 等离子不干扰测定. 其它离子的允许限[即 1.0×10^{-2} $\mu\text{g/mL}$ 离子的浓度倍数(5% 相对误差)] 分别为: Al^{3+} , W(VI) 和 Mo(VI) (40000); Ca^{2+} (16000); Mg^{2+} (4800); Ge^{2+} 和 Hg^{2+} (4000); $\text{Sn}(\text{IV})$ (3200); $\text{Si}(\text{IV})$ (2000); Bi^{3+} (1600); B^{3+} 和 In^{3+} (80); $\text{As}(\text{III})$ (44); Sb^{3+} (11); Ti^{3+} 和 Be^{2+} (10); Cr^{3+} 和 V(V) (5); Ag^+ (4); Co^{2+} (3).

2.7 分析应用 样品丹参和复方丹参注射液购自长沙市老百姓大药房. 采用本方法测定样品中 7 种微量元素含量, 并与 AAS^[6] 测定值比较. 结果表明, 用本法, 7 种元素测定值的 RSD 在 1.7% ~ 5.8% 之间, 用 AAS 法测定时, RSD 在 1.5% ~ 6.8% 之间. 本法回收率为 92.1% ~ 106%, 说明本方法无系统误差。

参 考 文 献

- [1] LIU Yan-Ming(刘彦明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 2000, **20**(3): 373—385
- [2] Soltys K., Lozak A., Ostapczuk P., *et al.*. J. Pharmaceut Biomed. Anal. [J], 2003, **32**(3): 425—432
- [3] ZHAO Wen-Kuan(赵文宽), HE Fei(何飞), FANG Cheng(方诚), *et al.*. Instrument Analysis(仪器分析)[M], Beijing: Higher Education Press, 2005: 89—90
- [4] Zhang Ming-hao, Liang Yi-zeng. JTMT[J] 2002, **20**(1): 1—14
- [5] Bond A. M.. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry[M], New York: Marcel Dekker, Inc., 1980: 169—178
- [6] QIAN Xiao-Hong(钱晓红), XIE Jian-Wei(谢剑炜). Applications of Modern Instrument Analyses in Biomedicine Study(现代仪器分析在生物药研究中的应用)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 260—264

Derivative Waves of Seven Elements in Identical Substrate Solution and Their Application to the Simultaneous Determination of the Microelements in Chinese Traditional Medicines

ZHANG Tai-Ming*, CAO Juan, LIANG Yi-Zeng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract Sensitive second derivative waves of Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II) and Mn(II) can form in the substrate solution (pH = 9.26) containing NH_3 , NH_4Cl , gelatin and ascorbic acid, and the peak potentials of the polarogram of the seven ions are about -0.48, -0.63, -0.79, -1.04, -1.28, -1.44 and -1.60 V, respectively. Therefore, a new method for simultaneous determination of the seven micro-elements in aqueous solutions was developed. The operation of the method is rapid, simple and convenient. The method was used successfully in rapid and simultaneous determination of 7 micro-elements in Chinese Traditional Medicines.

Keywords Derivative polarographic wave; Microelement; Chinese traditional medicines

(Ed.: K, G)