

⑨ 219-222

小波变换二次微分示波计时电位法测定甘草酸

于科岐, 赵燕, 王宏宇, 李华, 高鸿

(西北大学 分析科学研究所, 陕西 西安 710069)

R 284.1
O 657.14

摘要:用本实验室提出的小波变换二次微分示波计时电位法新方法测定甘草酸的含量,有效地去除了信号的噪音,在 $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内,甘草酸浓度与其二次微分的峰高有良好的线性关系,相关系数 R 为 0.999,标准偏差 S 为 4.48×10^{-3} ($n=10$),用于甘草甜素片样品的测定,平均回收率为 99.91% ($n=6$)。

关键词:二次微分示波计时电位法;甘草酸;小波变换

测定

中图分类号:O657.14 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274X(1999)03-0219-04

甘草酸是药用植物甘草的有效成分,具有解毒、调节人体免疫功能,广泛应用于中草药复方。近年来药理研究发现甘草酸类药物具有防治病毒性肝炎、高血脂症、防癌、抗癌等功效^[1]。

分析测定甘草酸的常用方法有分光光度法、薄层色谱-紫外分光光度法和极谱法等,用示波计时电位法尚未见报道。本文采用二次微分示波计时电位法,将计算机与示波计时电位分析仪联机进行数据采集,对所采集到的数字信号,用小波变换^[2,3]技术进行去噪处理,建立了一种测定甘草酸的新方法,用于甘草甜素片中甘草酸的测定。

$$W_s f(t) = \frac{1}{s} \int_R f(t) \psi\left(\frac{t-x}{s}\right) dx. \quad (1)$$

其中 s 称为尺度因子,它反映了信号的频率分布。 $\psi(t)$ 称为小波母函数,可看作一个带滤波器的脉冲响应。

$\psi(t)$ 的伸缩平移系 $\{\psi_s(t-x), s, x \in R\}$ 构成能量有限信号空间的基。设 $\bar{\psi}(t) = \psi(-t)$, 则信号的小波变换可表示为与 $\bar{\psi}_s(t)$ 的卷积

$$W_s f(t) = f(t) * \bar{\psi}_s(t). \quad (2)$$

所以,小波变换可视为对原始信号用一组不同尺度的带通滤波器进行滤波,从而把信号分解到一系列频带上。

引入低通磨光函数 $\varnothing(t)$, 并定义磨光算子 S_{2^j} :

$$S_{2^j} f(t) = f * \varnothing_{2^j}(t), \quad (3)$$

它表示信号的低通分量。把采集得到的离散数字信号表示为 $S_1 f(t)$, 分解信号到一个有限的尺度 2^j , 则 $S_1 f(t)$ 可分解为

$$\{(W_{2^j} f(t))_{1 \leq j \leq J}, \int_2^1 f(t)\}. \quad (4)$$

其中 $W_{2^j} f(t)$ 是各层滤掉的带通部分,称为细节, $S_{2^j} f(t)$ 即是经过几次磨光后的低通部分,也称模糊项。

实际的数值计算通常采用离散算法,本文采用的是 Mallat 算法。记离散采样信号 $f(t)$ 为 $\{C_n^0\}_{n \in Z}$, 各层的低通分量与带通分量为 $\{C_n^j\}_{n \in Z}, \{d_n^j\}_{n \in Z}, 1 \leq$

1 实验原理

1.1 仪器原理图

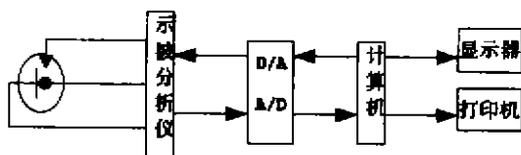


图1 仪器原理图

Fig.1 Schematic Diagram of Experimental Instrument

1.2 小波计算原理

设 $f(t)$ 为能量有限的一维分析信号, 并且定义 $f(t)$ 的小波变换为

收稿日期:1998-10-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29775018)

作者简介:于科岐(1964-),男,陕西岐山人,西北大学博士生,从事分析科学研究。

$K \leq N$ 。则信号有分解

$$C_n^t = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{j \in Z} C_j^{t-1} \bar{h}_{j-2n}, \quad (5)$$

$$d_n^t = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{j \in Z} d_j^{t-1} \bar{g}_{j-2n}. \quad (6)$$

其中 h_j, g_j 为低通和带通滤波器系数。重建信号时利用下面的公式

$$C_n^{t-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{j \in Z} (C_j^t h_{n-2j} + d_j^t g_{n-2j}). \quad (7)$$

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器:示波器(国营红华仪器厂);78 HW-1 型恒温磁力搅拌器(杭州仪表电机厂);三电极系统:汞膜电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为辅助电极;计算机(同创 586-200);AX5412H 数据采集卡;自组装二次微分示波计时电位分析仪。

试剂:1 mol/L HAc-NaAc(pH=4.63)支持电解质(作底液);无水乙醇;甘草甜素片(每片含甘草酸单钾盐 75 mg);甘草酸。

所用试剂均为分析纯,分析用水为二次去离子水。

2.2 实验方法

配置 1.0×10^{-2} mol/L 甘草酸标准溶液,用 1 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲溶液逐级稀释,得 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ mol/L 甘草酸工作溶液系列(pH=4.63)于 1 L 容量瓶中;在 50 mL 烧杯中加入适量底液,搅拌,调节交流与直流电大小,使得示波计时电位图稳定。然后依次将工作液在不断搅拌下,进行测定,用计算机采集甘草酸的 d^2E/dt^2-E 的数据,用小波变换进行处理,测其二次微分的峰高,峰电位为 $E_{1/2} = -1.40$ V。

3 结果与讨论

3.1 小波变换处理信号前后的比较

由于仪器、电极、溶液等原因,计算机直接采集的信号噪音较大,影响测定的线性范围,经过小波变换去噪处理后,信号的噪音明显减少。小波变换采用 Daubechies 小波函数。如图 2,图 3 所示。

3.2 底液的选择

试验了 KCl, $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, NH_4Ac , HAc-NaAc 等底液,发现在缓冲溶液 HAc-NaAc 中甘草酸的示

波图形最稳定,峰形好且无干扰峰,故选用缓冲体系 HAC-NaAc 作甘草酸的底液。

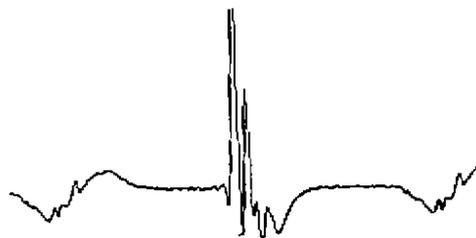


图 2 原始二次微分示波计时电位图
Fig. 2 Original Signal of Second Order Differential Oscillographic Chronopotentiometry of Glycyrrhizic Acid

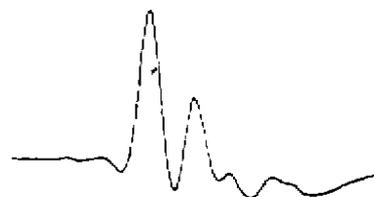


图 3 小波变换后的二次微分示波计时电位图
Fig. 3 The Signal after the Wavelet Transform

3.3 酸度的选择

试验了一系列不同酸度的底液(HAc-NaAc),发现在 pH=4.30~4.80 之间有较好的示波图形,而且在此范围内峰电位稳定不变。

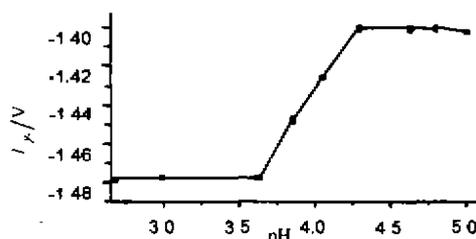


图 4 pH 对峰电位的影响

Fig. 4 The Effect of pH on Peak Potential

用 $E_{1/2}$ 对 pH 做图,说明 $E_{1/2}$ 在 pH=4.30~4.80 之间呈稳定状态,又因为在 pH=4.63 时的示波图峰形最好,故选用 pH=4.63 的 HAc-NaAc 体系作甘草酸的底液。

3.4 干扰情况

经多次实验,以 HAc-NaAc(pH=4.63)为缓冲溶液,往浓度一定的甘草酸溶液中加入大于 0.465 mg/mL 淀粉时,才对甘草酸溶液的峰电位有影响,少量的淀粉对峰电位无影响。

由于淀粉在电极上的吸附作用,当淀粉含量大于 0.166 mg/mL 时,对峰高有影响,随着淀粉含量的增加,峰高减小,当含量小于 0.166 mg/mL 时对

峰高无影响。

综上所述,淀粉含量小于 0.166 mg/mL 时,对甘草酸的测定不干扰。

3.5 工作曲线

在实验条件下,得线性回归方程

$$Y(V) = 1.193 + 8.972 C(10^{-3} \text{ mol/L}),$$

$$R = 0.999, S = 4.48 \times 10^{-3}, n = 10$$

由线性回归方程得其浓度及标准偏差见表 1。

表 1 试验结果
Tab. 1 The Results

序号	加入量 /mol · L ⁻¹ × 10 ⁻⁵	测 得 量/mol · L ⁻¹ × 10 ⁻⁵			平均	S × 10 ⁻⁵
		1	2	3		
1	2.00	1.87	1.91	1.98	1.92	0.054
2	3.00	3.05	3.07	3.09	3.07	0.024
3	4.00	4.13	3.99	3.96	4.03	0.091
4	5.00	5.06	4.92	5.00	5.00	0.070
5	6.00	6.10	5.94	6.00	6.01	0.084
6	7.00	7.01	6.95	6.99	6.98	0.033
7	8.00	8.00	7.96	8.01	8.00	0.024
8	10.00	10.02	10.01	9.98	10.00	0.021
9	12.00	11.98	11.97	12.01	11.99	0.027
10	13.00	12.97	12.98	12.99	12.98	0.027

4 样品分析

用无水乙醇溶解一片甘草甜素片,移入 50 mL 容量瓶中,用二次去离子水定容,则其中甘草酸浓度

为 1.82×10^{-3} mol/L。然后用 pH = 4.63 的 HAc-NaAc 缓冲溶液配制一系列甘草甜素片溶液于 100 mL 容量瓶中。

在与甘草酸工作曲线相同的实验条件下,样品分析结果见表 2 (n = 6)。

表 2 甘草甜素片样品分析结果
Tab. 2 Analytical Results of Glycyrrhizin Tablet

序号	标准量 /mol · L ⁻¹ × 10 ⁻⁵	测 得 量/mol · L ⁻¹ × 10 ⁻⁵			平均	回收率/%
		1	2	3		
1	3.64	3.65	3.66	3.67	3.65	100.55
2	5.46	5.48	5.49	5.46	5.47	100.37
3	7.28	7.26	7.25	7.24	7.25	99.59
4	9.10	9.10	9.05	9.06	9.07	99.67
5	10.92	10.86	10.89	10.88	10.88	99.60
6	12.74	12.72	12.70	12.69	12.70	99.67

注:平均回收率 99.91%, n = 6, SD = 0.432。

参考文献:

- [1] 胡志厚. 甘草酸类药物的研制及应用[J]. 药学学报, 1988, 23(7): 553-560.
- [2] Mallat S. Multifrequency channel decompositions of images and wavelet models[J]. IEEE Trans on Acoustics, Speech, and Signal Processing, 1989, 37(12): 2 091-2 110.
- [3] Daubechies I. Ten lectures on wavelets[M]. Philadelphia: SIAM, 1992. 1-351.

(编 辑 时亚丽)

The determination of glycyrrhizic acid by the wavelet transform of second order differential oscillographic chronopotentionmetry

YU Ke-qi, ZHAO Yan, WANG Hong-yu, LI Hua, GAO Hong

(Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: A new wavelet transform of second order differential oscillographic chronopotentionmetry for the determination of glycyrrhizic acid concentration was proposed. The calibration curve is linear over the range of $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ ($R = 0.999$). The method has been used to determine glycyrrhizic acid concentration in the glycyrrhizin with satisfactory results.

Key words: the second order differential oscillographic chronopotentionmetry; glycyrrhizic acid; wavelet transform

· 学术动态 ·

第五届亚洲分析科学会议在厦门大学召开

第五届亚洲分析科学会议(The Fifth Asian Conference on Analytical Science),于1999年5月4日~7日在厦门大学召开。这是继1993年在长春召开亚洲分析科学会议以后第二次在我国召开亚洲分析科学会议,此次大会是历届规模最大的一次盛会,收到会议论文580篇。会议主要涉及的研究领域有:原子光谱、分子光谱、色谱及分离科学、电化学分析、化学计量学、生物分析、环境分析、表面分析以及分析化学教学和教育等。

这次大会由中国科学院院士黄本立主持,有来自18个国家的500多位专家学者参加了大会。其中包括俄罗斯国家科学院院士 Zolotov Yu A 教授、美国学者 Yeung Edward S 教授、日本学者 Hideo AKAIWA 教授、中国科学院周同惠院士、汪尔康院士、田昭武院士、方肇伦院士等国内外许多著名学者。

大会期间,一批国内外著名学者作了大会报告和特邀报告。Yeung Edward S 教授作了“Highly multiplexed capillary electrophoresis:going beyond DNA analysis”的报告,方肇伦院士作了“Combination of flow injection with capillary electrophoresis”的特邀报告。这些报告分别代表了这些领域的最新发展动态。

我校分析科学研究所的于科岐博士、郑建斌教授应邀参加会议,并且进行了广泛的学术交流。

(于科岐)