

2005-08-28

Electrochemical Behavior and Determination of Curcumin

Ping WU

Wei CHEN

Ya-feng ZHANG

Xin-hua LIN

Recommended Citation

Ping WU, Wei CHEN, Ya-feng ZHANG, Xin-hua LIN. Electrochemical Behavior and Determination of Curcumin[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(3): 346-349.

DOI: 10.61558/2993-074X.1667

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss3/21>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

姜黄素电化学性质及其测定

吴 萍, 陈 伟, 张亚锋, 林新华*

(福建医科大学药学院, 福建 福州 350004)

摘要: 在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 3.0) 中, 姜黄素于玻碳电极上存在可逆的单电子转移过程, 据此, 本文建立了以差示脉冲伏安扫描法检测姜黄素含量的新方法. 在 +0.8 V (vs SCE) 电位下, 含姜黄素的电解液 (试样) 于玻碳电极上经过富集, 可得一灵敏的还原峰, 峰电位 E_p 为 +0.386 V. 峰电流 I_p 与姜黄素浓度 ($1.0 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内) 成线性关系, 最低检出限为 4.0×10^{-9} mol/L. 本法操作简单、快速、灵敏、准确, 可用于药物中姜黄素含量直接测定.

关键词: 姜黄素; 玻碳电极; 差示脉冲伏安法

中图分类号: O 657.1

文献标识码: A

姜黄素 (curcumin) 是从姜黄根茎中提取的有效成分, 具有利胆、抗菌、抗肿瘤、降血脂、抑制血小板聚集和增强纤溶性、抗氧化、清除氧自由基等药理作用^[1~3], 尤其是抗肿瘤作用已成为人们研究热点, 其抗癌谱广, 疗效确定, 毒副作用小, 是一种具有良好发展前景的抗癌药物^[4]. 姜黄素的测定方法有分光光度法^[5]、液相色谱法^[6]和荧光光度法^[7]等, 但灵敏度都不高, 而且操作烦琐. 由于姜黄素分子的酚羟基具有电化学活性, 可利用这一特性实现其微量测定, 本文研究了姜黄素在玻碳电极上的电化学性质及电极反应机理, 并首次应用差示脉冲伏安法测定其含量, 该方法灵敏度高、重现性好.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI 660B 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), 三电极体系: 工作电极为玻碳电极 (GCE), 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂丝电极; KQ-250DE 型医用数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司), pH S-3B 精密酸度计 (上海雷磁), JB-1 型搅拌器 (上海雷磁新泾).

1.0×10^{-3} mol/L 姜黄素标准溶液: 精确称取

姜黄素 (上海试剂三厂, 分析纯) 36.8 mg, 用无水乙醇溶解并定容至 100 mL, 摇匀, 避光保存. 其它试剂均为分析纯, 二次蒸馏水配制溶液.

1.2 实验方法

将玻碳电极依次用金相砂纸和 0.05 氧化铝粉末与水的混合物抛光, 超声清洗. 然后, 于 0.5 mol/L 硫酸溶液中, +1.4 V ~ -0.5 V 电位区间内扫描 20 周 (扫速 100 mV/s), 蒸馏水清洗后备用.

取一定量姜黄素标准溶液 (1.0×10^{-3} mol/L) 置于 10 mL 容量瓶中, 用 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲液 (pH 3.0) 稀释至刻度, 摇匀, 转移至电解池, 先于 +0.8 V 富集 2 min, 在 +0.8 ~ -0.2 V 范围扫描差示脉冲伏安曲线, 扫速 4 mV/s, 脉冲幅度 50 mV/s, 脉冲宽度 0.05 s 全部工作均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安图及扫描速率的影响

图 1 示出姜黄素在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液中的循环伏安曲线. 如图, 在 +0.8 ~ -0.2 V 电位区向, 姜黄素存在一对峰形良好的氧化/还原峰, 其峰电位依次为 0.443 V 和 0.386 V, $\Delta E = 57$ mV. 峰电流比 $I_{pa} : I_{pc} = 1 : 1.044 \approx 1$, 可见该电极反

应乃可逆的.且电子转移数 $n = 1$. 图 1 中还原峰的半峰宽为 110 mV, 据 $\Delta E_{1/2} = 62.5 / (1 - \alpha)n$, 可得电子转移系数 $\alpha = 0.432$.

实验表明,随着扫描速率的增加,图 1 之氧化峰电流和还原峰电流均明显增大.在 10~100 mV/s 扫速范围内峰电流与扫速呈良好的线性关系 ($r = 0.9992$, 见图 2), 此说明该电极过程当为吸附的姜黄素发生了相应的氧化还原反应,而且,当在 +0.8 V 下进行富集时,被吸附的姜黄素乃以氧化态的形式存在.

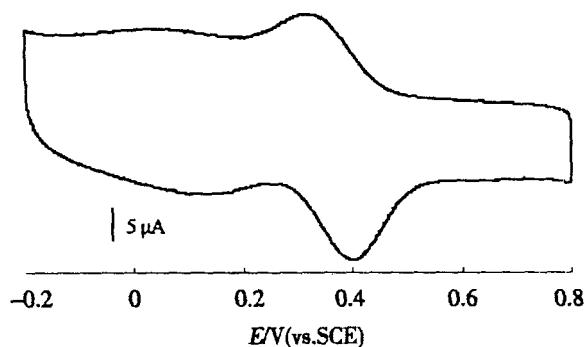


图 1 姜黄素于 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中玻碳电极上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammogram of the curcumin in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy carbon electrode

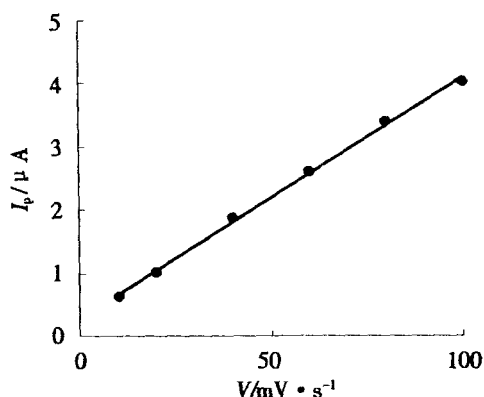


图 2 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液玻碳电极上姜黄素还原峰电流随扫速的变化

Fig 2 Variation of the curcumin reductive peak current with scan rate in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy carbon electrode

2.2 溶液 pH 值影响

姜黄素在玻碳电极上的峰电位随溶液的 pH

值增加而负移,说明该电极过程有质子参与.取氧化峰和还原峰的平均峰电位为式量电位 (E^0),以 E^0 对 pH 作图得一直线 (见图 3),其线性回归方程为: $E^0 = -0.0613\text{pH} + 0.5978$. 此处,斜率 $0.0613 = 0.059m/n$ (n 为电子转移数, m 为质子转移数),从而有 $m = 0.94 \approx 1$.

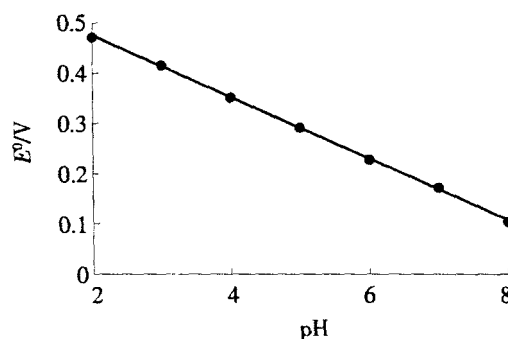
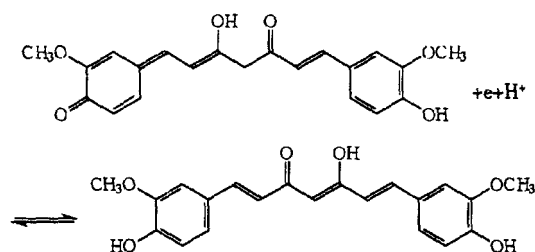


图 3 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液玻碳电极上姜黄素还原峰电位随 pH 的变化

Fig 3 Variation of the curcumin peak potential with pH in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy carbon electrode

以上说明,在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 3.0) 中,姜黄素于玻碳电极上的电化学过程是一个有质子 (H^+) 参与的电子可逆反应,即:



2.3 表面活性剂对峰电流的影响

若在测定体系中分别加入浓度均为 1% (V/V) 的阳离子型表面活性剂 CTMAB,非离子型表面活性剂 Tween80、OP 和阴离子型表面活性剂 SDS 各 1 mL,皆使姜黄素还原峰电流明显下降,其中,以加入阳离子型表面活性剂的下降最明显,进一步表明了电极反应的吸附性质.

2.4 差示脉冲伏安法测定条件选择

1) 测定底液的选择

实验表明,碱性条件下,溶液呈粉红色,峰电流变小;酸性条件下,溶液黄色,峰电流明显升高,图 4 给出磷酸盐缓冲液 pH 对姜黄素峰电流的影响.

其中,以 pH 3.0 时峰型最好,峰电流最大,据此本实验选择 pH 3.0 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液作测定底液。

2) 富集电位的选择

经姜黄素富集后的电极,其还原峰电流明显大于不富集时的电流,且以 +0.8 V 下富集的峰电流最大,电极也比较稳定。据此本文选择 +0.8 V 富集 2 min

3) 电极的重现性

对 1.0×10^{-7} mol/L 的姜黄素溶液连续测定 10 次,相对标准偏差 RSD 为 4.2%。

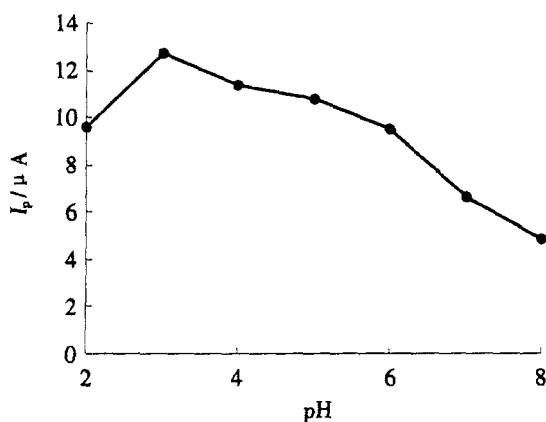


图 4 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液玻碳电极上 pH 对姜黄素还原峰电流的影响

Fig 4 Influence of pH on the peak current of curcumin in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy electrode

2.5 线性范围及检出限

配制一系列不同浓度的姜黄素溶液,用差示脉冲伏安法测定。实验表明,随着姜黄素浓度的增加,其还原峰电流相应增大(见图 5)。在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内,姜黄素还原峰电流 (I_p) 与其浓度 (C) 呈良好的线性关系。线性回归方程为 $I_p = 14.484C + 0.0641$, 相关系数 $r = 0.9986$ 。此处, I_p 的单位为 μA , C 单位为 $\mu mol/L$, 检出限 4.0×10^{-9} mol/L。

3 结论

在 pH 3.0 磷酸盐缓冲液中,姜黄素于玻碳电极上呈现单电子单质子可逆氧化还原过程,吸附过程是该电极反应的控制步骤。差示脉冲伏安法测定姜黄素,操作简便,灵敏度高,干扰少,检出限低,可用于姜黄素的直接测定。

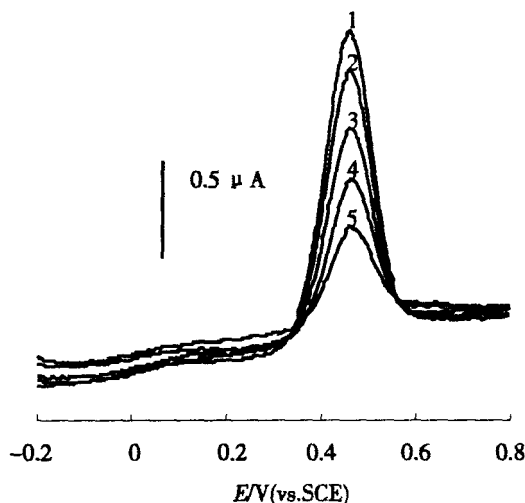


图 5 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液玻碳电极上姜黄素还原峰电流随其浓度的变化

Fig 5 Variation of the curcumin peak current with its concentration in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy electrode

curcumin concentrations/ 10^{-7} mol/L:
1) 0.5, 2) 1.0, 3) 1.5, 4) 2.0, 5) 2.5

参考文献 (References):

- [1] Sun Wen-Ji (孙文基), Sheng Jin-Fang (绳金房). Concise Manual of Natural Active Medicine [M]. Beijing: Scientific and Technology Publishing House of Chinese Medicine, 1998: 156
- [2] Miquel J, Bemd A, Sempere J M, et al. The curcuma antioxidants: pharmacological effects and prospects for future clinical use [J]. Archives of Gerontology and Geriatrics, 2002, 34 (1): 37~46
- [3] Surh Y J. Anti-tumor promoting potential of selected spice ingredients with antioxidative and anti-inflammatory activities [J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40 (8): 1091~1097.
- [4] Xu Jian-Hua (许建华), Zhao Rong (赵蓉), Ke Dan-Ru (柯丹如), et al. Anticancer activities of curcumin and its stability in water solution [J]. Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica, 1998, 14 (5): 415
- [5] Thangavel L S, Dhavale SM, Dashk, et al. Spectrophotometric determination of boron in complex matrices by isothermal distillation of borate ester into curcumin [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 502 (2): 265~270.
- [6] Yvonne P, Renata P, Michael M. Sensitive and rapid isocratic liquid chromatography method for the quantita-

- tion of curcumin in plasma [J]. Journal of Chromatography B, 2003, 796 (2): 339~346
- [7] YAN Jian-wei (严建伟), BAO Wei-wen (鲍慰文), LIANG Bing-qi (梁炳圻), et al Determination of curcumin in curcuma longa L. of preparation by spectrophotofluorimetry [J]. Chinese Modern Applied Pharmacy, 1998, 15 (2): 44~45

Electrochemical Behavior and Determination of Curcumin

WU Ping, CHEN Wei, ZHANG Ya-feng, LI N Xin-hua^{*}

(College of Pharmaceutical, Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China)

Abstract: In 0.1 mol/L phosphate buffer solution (pH 3.0), the voltammetry behaviors of curcumin at a glassy carbon electrode have been studied. One pair of current peaks of the voltammogram may be attributed to a reversible one-electron transfer of curcumin molecules at the glassy carbon electrode. A new method, the differential pulse voltammetry, for curcumin determination is described. The adsorptive potential of curcumin is +0.8 V (vs SCE), while its peak potential of curcumin is +0.386 V (vs SCE). The peak current is proportional to the concentration of curcumin over the range of 1.0×10^{-8} mol/L $\sim 2.5 \times 10^{-7}$ mol/L. A detection limit of 4.0×10^{-9} mol/L of curcumin can be estimated. The method is simple, rapid, sensitive and reliable.

Key words: Curcumin, Glassy carbon electrode, Differential pulse voltammetry