

2005-11-28

Electrochemical Properties of Aloe Emodin in Aqueous and Nonaqueous Solvents

Li-ying HUANG

Zhong-cheng WANG

Li-min LAI

Xin-hua LIN

Wei CHEN

Recommended Citation

Li-ying HUANG, Zhong-cheng WANG, Li-min LAI, Xin-hua LIN, Wei CHEN. Electrochemical Properties of Aloe Emodin in Aqueous and Nonaqueous Solvents[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 446-449.

DOI: 10.61558/2993-074X.1685

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/18>

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.

芦荟大黄素在水和非水溶剂中的电化学性质

黄丽英, 王中成, 赖丽旻, 林新华*, 陈伟

(福建医科大学药学院, 福建 福州 350004)

摘要: 在 HAc-NaAc 水溶液或二甲亚砜 (DMSO) 非水溶剂中, 芦荟大黄素于铂电极上均显示一个准可逆的双电子转移过程, 与 HAc-NaAc 溶液相比, 芦荟大黄素在 DMSO 溶剂中的峰电位明显负移, 且波形改变很大; HAc-NaAc 溶液中, 峰电流 i_{pa} 与芦荟大黄素的浓度在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内成线性关系, 检测限为 1.0×10^{-6} mol/L. 溶剂对芦荟大黄素的电化学性能有甚大的影响.

关键词: 芦荟大黄素; 电化学; 测定

中图分类号: O 657.1

文献标识码: A

芦荟 (Aloe) 作为一种天然药用植物, 已有几千年的历史, 曾被冠以“万能良药”、“天然美容师”等美称^[1]. 医学研究表明, 芦荟具有抗肿瘤、愈伤、泻下、调节免疫功能、抗菌消炎、抗辐射和预防爱滋病等^[2-4]功效, 而芦荟大黄素 (Aloe emodin) 是芦荟药用的主要活性成分之一, 集中存在于芦荟叶皮下层的栅栏组织, 临床上多用作泻药^[5]. 芦荟大黄素的一些药用活性与其氧化还原性质有关, 本文研究了其在水和非水溶剂二甲亚砜 (DMSO) 中的电化学性质及其电极反应机理, 应用循环伏安法测定复方芦荟胶囊中芦荟大黄素的含量.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI-660B 电化学分析仪 (上海辰华), pHs-3B 型精密酸度计 (上海雷磁), BS110S 型电子天平 (北京利赛普斯), KQ-250DE 型医用数控超声波清洗器 (昆山超声仪器有限公司).

1.00×10^{-3} mol/L 芦荟大黄素标准溶液: 精确称取芦荟大黄素 (中国药品制品生物检定所) 6.75 mg, 加少量甲醇溶解, 定容于 25 mL 容量瓶, 混匀, 即为 1.00×10^{-3} mol/L 储备液. 避光冰箱冷藏, 用时适当稀释. 高氯酸四丁基铵 (TBAP) 为本课题组自制, 所用非水溶剂均按文献方法^[6]纯化

后作 CV 检测, 证实无氧化还原行为.

试验用水均为二蒸水, 试剂除特别提示外均为分析纯.

1.2 实验方法

三电极电解池; 工作电极是铂电极 (面积 0.28 cm^2), 使用前先以无水乙醇超声清洗 2 min, 重复 3 次, 尔后用二次蒸馏水冲洗待用. 参比电极为饱和甘汞电极 (以下所述电位均相对于该电极), 铂丝为辅助电极. 实验前测试系统由 2 mmol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液校准, 电位测量误差为 $\pm 0.005 \text{ V}$, 全部实验在室温下进行.

取一定量的芦荟大黄素于 10 mL 容量瓶中, 加入 1.0 mL 1 mol/L TBAP, 分别以 DMSO、DMF 和 pH 4.5 0.1 mol/L HAc-NaAc 稀释至刻度, 摇匀, 转移至干燥电解池中, 于 -1.4 V (vs SCE) 富集 4 min, 通 N_2 5 min 除去溶解氧, 电位扫描范围从 $-1.5 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$, 扫速 100 mV/s .

2 结果与讨论

2.1 水溶液中芦荟大黄素的伏安测试

1) 支持电解质的选择 循环伏安测试表明, 在 0.1 mol/L TBAP 水溶液中, 当以 HAc-NaAc 作支持电解质时, 芦荟大黄素的伏安曲线 (CV) 于 -0.50 V 和 -0.77 V 处各出现一个氧化峰 (E_{pa})

和一个还原峰 (E_{pc}), 波形较好, 但 E_p 等于 270 mV (见图 1), 可见芦荟大黄素在水中的循环伏安行为可逆性甚差. 按文献^[6]研究结果, 其氧化峰对应于芦荟大黄素的两个酚羟基失去两个电子被氧化成羰基, 得到醌式结构 ($E_{pa} = -0.50$ V); 而还原峰对应于醌式结构被还原成酚羟基 ($E_{pc} = -0.77$ V). 据图 1, 该氧化峰峰电流 I_{pa} 大于还原峰峰电流 I_{pc} , 为此本文选用 0.1 mol/L TBAP, pH 4.5, 0.1 mol/L HAc-NaAc 作为测定底液, 并以氧化峰作为芦荟大黄素浓度的分析依据.

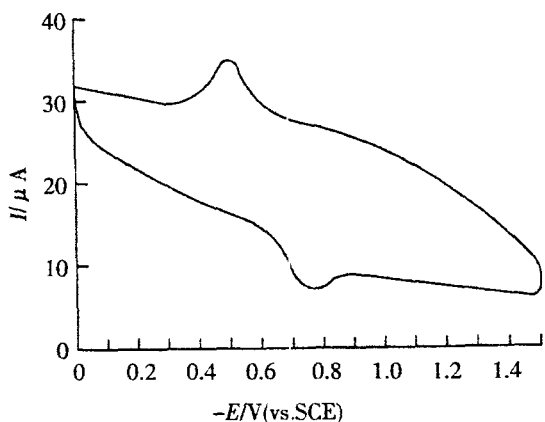


图 1 芦荟大黄素在 HAc-NaAc 溶液中的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of the aloe-emodin in HAc-NaAc aqueous solution ($C_{Aloe-emodin} = 3.0 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 4.5)

2) 溶液 pH 的影响 以 NaAc, HAc, 调节 HAc-NaAc 溶液的 pH 值. 实验表明, 在 pH 为 3.0 ~ 8.0 范围内, I_p 随 pH 增加而减小直至消失, 而 E_{pa} 和 E_{pc} 则随 pH 值的增加而负移, 且 E_p 相应减小. 这是由于二取代-9,10-蒽醌在酸性水溶液中还原为氢醌后有利于发生异构重排反应, 并表现出随着 pH 值的升高而 I_p 减退, 这与文献报道^[6]的使用玻碳电极研究结果基本一致. 如由实验数据作 $E_p \sim$ pH 线性拟合, 分别有:

$$E_{pa} = -0.0671\text{pH} - 0.201 \quad (1)$$

$$E_{pc} = -0.0352\text{pH} - 0.602$$

$$E_{pc} / \text{pH} = -35.2\text{mV} \quad (2)$$

$$E_{pa} / \text{pH} = -67.1\text{mV}$$

又据文献^[7], 斜率 $E_{pa} / \text{pH} = -2.303 R T_m /$

nF , 今得 E_{pc} / pH 为 -67.1 mV, 故知 $m = 2$

3) 富集电位和时间的的影响 实验表明, 富集电位从 -1.6 V 变到 -0.5 V 不影响芦荟大黄素在铂电极上的氧化电流, 但其 I_{pa} 却随富集时间的延长而逐渐增加. 当富集时间超过 4 min 后, 峰电流增加缓慢, 这是典型的吸附特征, 说明芦荟大黄素在电极表面发生了吸附.

4) 起扫电位的影响 起扫电位越负, 越不利于电极对芦荟大黄素吸附, 故 I_p 随起扫电位负移而减小, 本文实验选择起扫电位为 -1.5 V.

5) 工作曲线与检出限 按照 1.2 的实验方法绘制工作曲线. 芦荟大黄素浓度 (C) 在 1.0×10^{-5} ~ 6.0×10^{-4} mol/L 范围内, 其氧化峰峰电流 I_{pa} 与浓度 C 成线性关系, 线性回归方程为 $I_{pa} = 3.07 \times 10^4 C - 0.139$ (C : mol/L), 相关系数 $r = 0.9952$, 检测限为 1.0×10^{-6} mol/L.

6) 干扰实验 以 1.0×10^{-4} mol/L 芦荟大黄素作标准液, 在不加掩蔽剂情况下测其循环伏安曲线, 以峰电流 I_p 改变小于 $\pm 5\%$ 视为不干扰芦荟大黄素的测定. 实验给出 1000 倍的 K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等阳离子和 F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 等阴离子以及 100 倍的 Zn^{2+} , Se^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Si^{4+} , ViB_2 , ViB_6 , ViC 和 5 倍的芦荟甙、大黄酸、大黄素均对测定无干扰, 5 倍的 Fe^{3+} 干扰测定. 若用 NaF 掩蔽 Fe^{3+} , 则芦荟大黄素的允许测定量为 1.0×10^{-3} mol/L.

2.2 复方芦荟胶囊芦荟大黄素的测定及回收率

取复方芦荟胶囊 (河北临西制药厂, 批号: Z13020306) 20 粒, 去壳混匀, 取出内容物准确称取 0.1000 g, 加入 20 mL 甲醇, 超声浸提 30 min, 静置 2 h, 过滤, 重复 3 次, 收集滤液, 定容至 100 mL. 按实验方法 1.2 测定胶囊中芦荟大黄素的含量为 0.0202 g/g, RSD 为 2.9% ($n = 5$), 平均回收率 97% ($n = 3$).

2.3 非水溶液中芦荟大黄素的电化学行为

循环伏安 (CV) 测试表明, 在 DMF 溶剂中芦荟大黄素于铂电极上不显示任何氧化峰和还原峰, 表现出电化学惰性; 而在 DMSO 溶剂中, 则如图 2, 分别在 -1.01 V 和 -1.12 V 处出现, 一对氧化/还原峰, 其 $I_{pa} / I_{pc} = 1$, $E_p = 110$ mV. 可见这这也是一个准可逆过程, 且其可逆性比在 HAc-NaAc 水溶液体

系好,但 E_{pa} 和 E_{pc} 分别负移了 501、350 mV. 说明芦荟大黄素在 DMSO 溶剂中较在 HAc-NaAc 溶液易于被氧化,但难被还原. 原因在于溶剂 DMSO 是路易斯碱,其给电子的能力强,促进芦荟大黄素的酚羟基电离出 H^+ ,致使芦荟大黄素的蒽醌环平面电子密度增大,其还原过程较在 HAc-NaAc 溶液中难于发生,即还原电位负移.

2.4 电极反应和机理探讨

在扫速为 40 ~ 600 mV/s 范围内,芦荟大黄素于 DMSO 溶剂和 HAc-NaAc 溶液中的线性伏安扫描测试结果分别为:

1) 扫速 对峰电位 E_p 的影响 在 DMSO 溶剂和 HAc-NaAc 溶液中,两者的峰电位 E_{pa} 和 E_{pc} 分别随扫速 的增加而稍向正或负移,可据以下关系式^[8]求该电极反应的电子转移数 n ,

$$E_p = E^0 + b \lg k - b \lg \quad (3)$$

E^0 是标准电极电位, $b = 2.303RT/nF$, n : 为电子转移数; 传递系数; k 为电极反应速率常数. 将实验数据对式 (3) 作线性拟合,依次得: 在 HAc-NaAc 溶液: $E_{pa} = 0.06371g - 0.440$; 而在 DMSO 溶剂中, $E_{pa} = 0.0569 \lg - 0.958$. 若按理论计算,通常取传递系数 $\alpha = 0.5$ ^[9],则分别有 $n = 1.95 \sim 2$ (HAc-NaAc 溶液) 和 $n = 2.08 \sim 2$ (DMSO 溶剂).

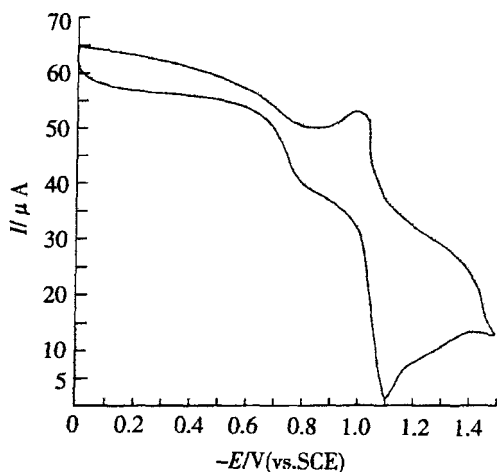


图 2 芦荟大黄素在 DMSO 溶液中的循环伏安曲线
Fig 2 Cyclic voltammograms of the alopecurin in DMSO aqueous solution
($C_{Alopecurin} = 3.0 \times 10^{-3}$ mol/L)

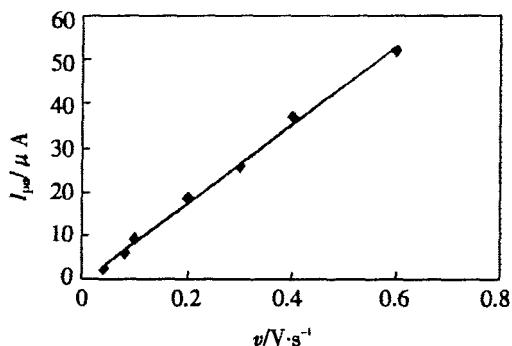


图 3 HAc-NaAc 溶液中扫描速率对峰电流的影响
Fig 3 Influences of scan rate on peak current in HAc-NaAc

2) 扫速 对峰电流 I_p 的影响 在 HAc-NaAc 溶液中,芦荟大黄素的氧化峰电流 I_{pa} 与 $v^{1/2}$ 呈良好的线性关系 (见图 3),证明该电极反应的吸附性质. 按文献 [10]:

$$I_{pa} = 2.9 \times 10^5 n^{3/2} a^{1/2} AD_0 C_0 \quad (4)$$

据图 3,由斜率算得 298K 时,芦荟大黄素的扩散系数 D_0 为 $7.71 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

但在 DMSO 介质中,则 I_{pa} 与扫速 $v^{1/2}$ 呈良好的线性关系 (见图 4),可见此条件下电极反应受扩散控制,据文献 [10]:

$$I_{pa} = 2.9 \times 10^5 n^{3/2} a^{1/2} AD_0 C_0^{1/2} \quad (5)$$

按图 4,计算得 298K 时芦荟大黄素的扩散系数 D_0 为 $4.07 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

3 结 论

1) 在水溶液和非水溶剂 DMSO 芦荟大黄素于

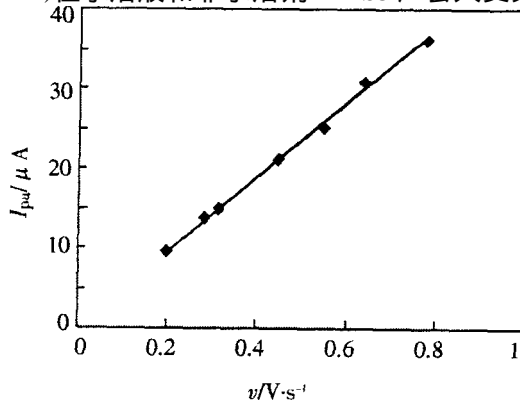
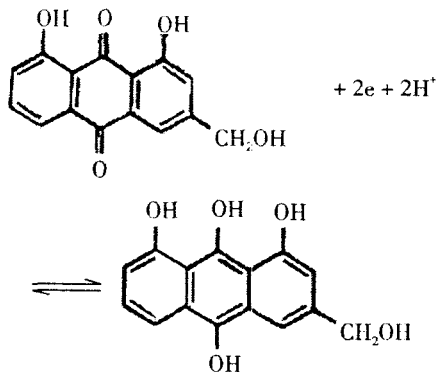


图 4 DMSO 溶剂中芦荟大黄素扫速对峰电流的影响
Fig 4 Influences of scan rate on peak current in DMSO solvent

铂电极上均存在一对准可逆双电子转移过程,但在 DMSO 溶剂中,芦荟大黄素的阳化峰电位和还原峰电位均较在 HAc-NaAc 溶液中负,说明它在 DMSO 溶剂中较易于被氧化而难以被还原。

2) 芦荟大黄素的电极反应机理可表示如下:



参考文献 (References):

- [1] WANG junling (王俊玲), QI Xiangming (齐祥明), ZONG Zhimin (宗志敏), et al Isolation purification and property study of poly-saccharide from Aloe Natural product research and development [J]. 2003, 15 (2): 130 ~ 135.
- [2] CAO Hong (曹红), LU Yun (刘云). Determination of Alobin in Aloe by HPLC [J]. China Journal of Materia Medica, 2003, 28 (4): 349 ~ 351.
- [3] Djeraba A, Quere P. In vivo macrophage activation in chickens with Acemannan, a complex carbohydrate extracted from Aloe vera [J]. Immunopharmacol, 2000, 22: 365 ~ 372.
- [4] Yagi A, Kabash A, Okamura N. Antioxidant, free radical scavenging and anti-inflammatory effect of aloe emodin derivatives in aloe vera [J]. Planta Med, 2002, 68 (11): 956 ~ 960.
- [5] Shi yanzhong (石彦), Wei zhenwei (魏贞伟), Li fangxiang (李方祥). Study on separate technology of causing laxative composition in aloe [J]. Science and Technology of Food Industry, 2001, 22 (6): 31 ~ 32.
- [6] LN Xin-hua (林新华), HUANG Li-ying (黄丽英), CHEN Wei (陈伟), et al Study of electrochemistry of aloe-emodin and determination of it with 1.5th order derivative anodic stripping voltammetry [J]. Electrochemistry, 2001, 7 (4): 487 ~ 493.
- [7] Zou Hong, Yuan Zhou-bin Investigation on electrochemical behavior of emodin and its application [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1997, 32 (4): 310 ~ 318.
- [8] Gao Xiao-xia (高小霞). Polarographic Catalysis Wave [M]. Beijing: Science Press, 1991. 171 ~ 175.
- [9] Zhang zhu-xin (张祖训), Wan er-kan (汪尔康). Principle and Method of Electrochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1999. 242 ~ 244.
- [10] Bard A J, Faulker L R. Electrochemical Method [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 102 ~ 106.

Electrochemical Properties of Aloe Emodin in Aqueous and Nonaqueous Solvents

HUANG Li-ying, WANG Zhong-cheng, LA I Limin, LN Xin-hua*, CHEN Wei
(Pharmaceutical Department of Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China)

Abstract: Electrochemical properties of Aloe emodin in aqueous and nonaqueous solvents of DMSO were studied by cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry at a platinum electrode. A pair of currents on the voltammogram may be attributed to a quasi-reversible one-electron transfer in HAc-NaAc and DMSO, the peak potential in DMSO was found to move more negatively compared with that in HAc-NaAc. A new method for Aloe emodin determination is described. The peak current is proportional to the concentration of Aloe emodin over the ranges of $1.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ mol/L. (The electrochemical properties of Aloe emodin were related to solvents)

Key words: Aloe emodin, Electrochemistry, Determination