

2007-11-28

Electrochemical Behavior and Determination of Luteolin at a Glassy Carbon Electrode

Ai-lin LIU

Shao-bo ZHANG

Xiao-sha WU

Li-ping LI

Yang-yuan CAO

Li-ying HUANG

Xin-hua LIN

Recommended Citation

Ai-lin LIU, Shao-bo ZHANG, Xiao-sha WU, Li-ping LI, Yang-yuan CAO, Li-ying HUANG, Xin-hua LIN. Electrochemical Behavior and Determination of Luteolin at a Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 441-444.

DOI: 10.61558/2993-074X.1850

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/17>

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.

文章编号: 1006-3471(2007)04-0441-04

木犀草素在玻碳电极上的直接电化学行为及其测定

刘爱林, 张少波, 吴潇霎, 李丽萍, 曹扬远, 黄丽英, 林新华*

(福建医科大学药学院 药物分析系, 福建 福州 350004)

摘要: 应用循环伏安法研究木犀草素于玻碳电极的电化学行为. 在磷酸盐缓冲液中 (pH 4.0), $-0.2 \sim +0.8$ V 电位区间内, 木犀草素于玻碳电极表面发生的电极反应是吸附控制的准可逆 2 电子转移过程, 电子转移系数 $\alpha = 0.66$; 建立了检测木犀草素含量的差示脉冲伏安法 (DPV). 在富集电位 $+0.4$ V 下, 经富集 240 s 后, 测得木犀草素氧化峰电流 I_p 与其浓度在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹ 范围内呈良好的线性关系, 最低检出限为 5.0×10^{-9} mol·L⁻¹. 本法操作简单、快速、灵敏、准确, 可为木犀草素药物质量的控制和检测提供一种简便的新方法.

关键词: 木犀草素; 玻碳电极; 黄酮类化合物; 伏安法

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

木犀草素, 3, 5, 7 三羟基-2-(3, 4 二羟基苯基) 苯并吡喃-4 酮 (青兰苷元, 毛地黄黄酮, Luteolin) 是从中草药全叶青兰以及白毛夏枯草分离的有效成分^[1], 其结构式如图 1 所示. 具有消炎、止咳、祛痰、解痉、抑酶、抗氧化、利尿利胆、抗炎、抗病毒, 延缓衰老, 提高免疫能力, 乃至抑制乳腺癌、前列腺癌、黑色素瘤及白血病等多种肿瘤细胞株的生长, 诱导白血病细胞凋亡等作用^[2-4].

目前, 木犀草素的测定方法有高效液相色谱法^[5]和毛细管电泳法^[6], 但这些方法存在操作繁

琐、灵敏度不高等缺点. 由于木犀草素属于黄酮类化合物^[7], 含有酚羟基结构, 据此本文应用伏安法探讨木犀草素在玻碳电极的电催化性能, 并建立了检测木犀草素含量的新方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CH1630C 电化学分析仪 (上海辰华), 三电极体系: 工作电极为玻碳电极 (GCE), 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂丝电极; KQ-218 型超声

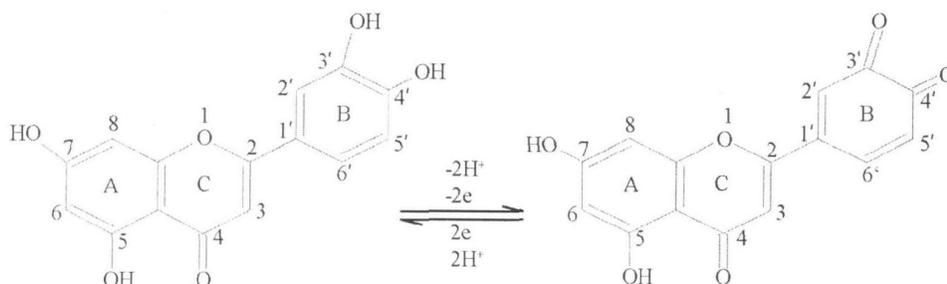


图 1 木犀草素于玻碳电极上的氧化还原反应

Fig 1 Electrochemical redox reaction of the Luteolin at a glassy carbon electrode

波清洗器, pH S-3B精密 pH计·木犀草素(中国药品生物制品检定所); 0.05 mol·L⁻¹磷酸盐缓冲体系(PBS);其余试剂均为分析纯;实验溶液均用二次蒸馏水配制.

1.2 实验方法

电极的预处理:玻璃碳电极依次用金相砂纸、0.3 μm和 0.05 μm氧化铝粉末与水的混合物抛光,再依次经 1:1 HNO₃、1:1 乙醇和纯水超声清洗.

将木犀草素溶于 0.05 mol·L⁻¹稀碱配成浓度为 1.0 × 10⁻³ mol·L⁻¹的溶液,保存于容量瓶中,使用之前再用缓冲溶液稀释至所需浓度.实验时,先在 +0.4V 电位下于玻璃碳电极上富集木犀草素 240 s 然后在 -0.2 ~ +0.8 V 区间内以 100 mV·s⁻¹的扫速分别作循环伏安(CV)和差示脉冲伏安法(DPV)测试.

2 结果与讨论

2.1 木犀草素在玻璃碳电极上循环伏安特性

图 2 示出 0.5 μmol·L⁻¹木犀草素在 0.05 mol·L⁻¹磷酸盐缓冲液(pH 4.0)中于玻璃碳电极上的循环伏安曲线.如图,当扫描电位选择在 -0.2 ~ +0.8 V 之间,则其伏安曲线显示一对的氧化还原峰(曲线 a),峰电位为 E_{pa} = 0.410 V, E_{pc} = 0.379 V, ΔE_p = 31 mV,对应于木犀草素分子 B 环 3', 4' 位的酚羟基在玻璃碳电极上的氧化还原,据 ΔE_p = E_{pa} - E_{pc} = 2.3 RT/nF (59/n mV, 25 °C)^[9]推算, n = 1.9 ≈ 2;从图 2 可得,木犀草素氧化峰的半峰宽为 92 mV,按 W_{1/2} = 62.5/(1-α)n^[9],则电子转移

系数 α = 0.66. 又据 I_{pa} : I_{pc} = 1.28 : 1,可见在 -0.2 ~ +0.8 V 电位区间内,木犀草素在玻璃碳电极上表现为准可逆的 2 电子转移过程(参见图 1).

实验表明,在 -0.2 ~ +0.8 V 电位区间内,图 2 伏安扫描的氧化峰 1 和还原峰 2 的峰电流均随扫速的变化(20 ~ 500 mV·s⁻¹)呈良好的线性关系,分别有: I_{pa} = 0.369 21 + 0.012 3 v, r = 0.998 9; I_{pc} = -0.152 19 - 0.011 13 v, r = -0.999 8(图 3B),说明该电极反应为吸附过程控

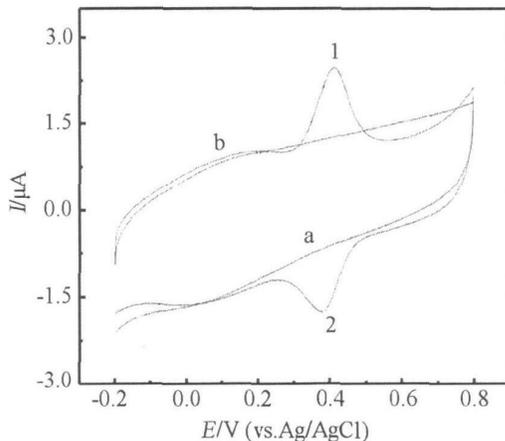


图 2 在 pH 4.0 磷酸缓冲液中木犀草素于玻璃碳电极上的循环伏安曲线

a) 空白溶液, b) 木犀草素浓度 0.5 μmol·L⁻¹

Fig 2 Cyclic voltammograms of the Luteolin in PBS (pH 4.0) a) blank solution; b) luteolin concentration; 0.5 μmol·L⁻¹, scan rate; 100 mV·s⁻¹

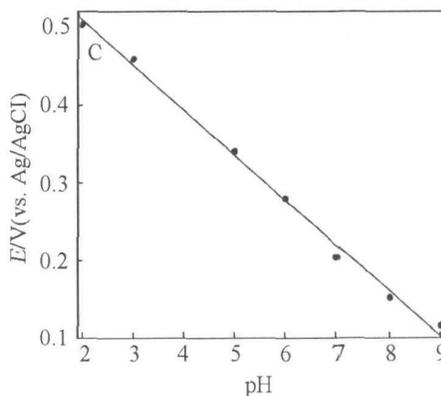
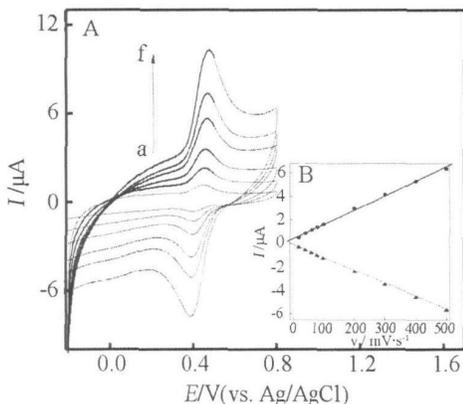


图 3 0.5 μmol·L⁻¹木犀草素在磷酸缓冲液中于玻璃碳电极上的 CV 曲线 (A) 及其氧化还原峰电流随扫速 (B) 和氧化峰电位随缓冲液 pH 值 (C) 的变化关系

Fig 3 (Cyclic voltammograms of 0.5 μmol·L⁻¹ Luteolin in phosphate buffer solution at glassy carbon electrode; (A) variations of which redox peak current with scan rate (B) and the relation between solution pH and potential of oxidized peak (C) scan rates; 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV·s⁻¹

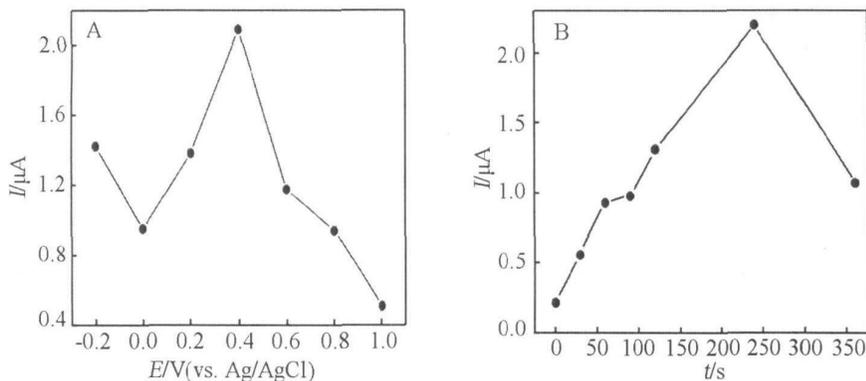


图 4 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 木犀草素在磷酸缓冲液中玻碳电极上 DPV 氧化峰电流随电极预处理富集电位 (A) 和富集时间 (B) 变化关系

Fig 4 Variation of the DPV peak current with gathering potential (A) and gathering time at 0.4 V (B) for $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Luteolin in PBS at GCE

制. 又据图 3C, 在溶液 pH 2~9 的范围内, 木犀草素在玻碳电极上伏安扫描的氧化峰电位也与 pH 值呈线性关系 ($E_{\text{pa}} = -0.05814 \text{pH} + 0.62597$, $r = 0.998$), 既然其峰电位随溶液 pH 值的增加而负移, 表明该过程有质子参加反应. 图 3C 中, 直线斜率 $k = -0.058 = 0.059 \text{m}/n$, 已知电子转移数 $n = 2$ 故有 $m \approx 2$, 即木犀草素在玻碳电极上的反应当属 2 质子、2 电子的准可逆过程^[9].

3 差示脉冲伏安法测定条件选择

3.1 富集电位和富集时间

图 4 给出, 木犀草素于玻碳电极上的 DPV 氧化峰电流随电极预处理富集电位 (A) 和富集时间 (B) 变化关系. 由图可见, 在 +0.4 V 富集电位下, 其氧化峰电流达到最大; 而且其氧化峰电流也在此 +0.4 V 下随富集时间而增加, 并于富集 240 s 时达到最大.

3.2 缓冲溶液酸度

图 5 示明, 当磷酸缓冲液 (PBS) 的 pH 4.0 时, 木犀草素于玻碳电极上的 DPV 峰电流最大. 使用玻碳电极由差示脉冲伏安法测定木犀草素含量, 综合考虑以上各因素, 本实验选择预富集电位 0.4 V, 富集时间 240 s 并以 pH 4.0 的磷酸缓冲溶液作支持的电解质溶液. 与未经预富集的玻碳电极比较, 其 DPV 氧化峰电流增加了 10 多倍.

3.3 电极的重现性

按上述优化实验条件应用差示脉冲伏安法对含有 $5.0 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 木犀草素的 PBS 缓冲液

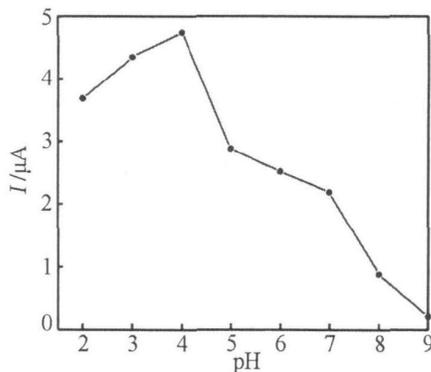


图 5 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 木犀草素在磷酸缓冲液中于玻碳电极上 DPV 氧化峰电流随 pH 的变化关系

Fig 5 Variation of the DPV peak current with pH for $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ luteolin in phosphate buffer solution at GCE

连续测定 10 次, 显示木犀草素氧化峰电流的重现性好, 相对标准偏差 RSD 为 3.12%.

3.4 线性范围和检出限

实验表明, 在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 由差示脉冲伏安法测定的木犀草素氧化峰电流与浓度呈良好的线性关系 (见图 6), $I_p = 0.06639 + 0.42404c$, $r = 0.9989$; 检出限可达 $5.0 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4 结论

木犀草素于玻碳电极上发生的电极反应是吸附控制的准可逆 2 质子、2 电子过程; 应用差示脉冲伏安法检测木犀草素具有试样用量少、灵敏度高、检出限较低、反应快速、稳定性好和操作简单等

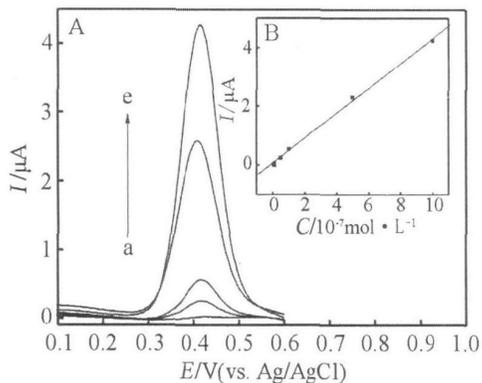


图 6 木犀草素标准溶液的差示脉冲伏安曲线 (A) 及其氧化峰电流随浓度变化工作曲线 (B)

Fig 6 DPVs of the luteolin in standard solution at a glassy carbon electrode (A) and variation of its peak current with concentrations (B)

luteolin concentrations/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (from a to e): 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

优点, 可为木犀草素药物质量控制和检测的一种简便新方法.

参考文献 (References):

[1] Yan G F, Li X G, Yuan L J. Research on biological activity of nature luteolin [J]. *Cereals & Oils* 2006, 3, 27-29.
 [2] Hu B B (胡碧波), Jiang H D (蒋惠娣), Yang J (杨俊), et al. Determination of luteolin and luteolin-7- β -D-

gluco side in chrysanthemum morfolium ramat from different collection time by R-PHPLC [J]. *Zhejiang Univ (Med Sci)*, 2004, 33(1): 29-32.
 [3] Chen E C, Pannangpetch P, Woodman O L. Relaxation to flavones and flavonols in rat isolated thoracic aorta: mechanism of action and structure-activity relationships [J]. *Cardiovasc Pharmacol* 2000, 35(2): 326-329.
 [4] Kang T B, Liang N C. Effect of luteolin on activities of protein kinase C and tyrosine protein kinase from HL-60 cells [J]. *Acta Pharmacologica Sinica* 1997, 18(4): 374-376.
 [5] Zang H K, Guo X M. Reverse phase high performance liquid chromatographic determination of luteolin in Chrysanthemum [J]. *Mountain Agriculture and Biology* 2002, 21(6): 424.
 [6] Lü Y Q (吕元琦), Wu C H (邬春华), Yuan Z B (袁倬斌). Determination of Apigenin and luteolin in flos buddlejae by hydroxy propyl- β -cyclodextrin micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. *Chinese of Analytical Chemistry* 2005, 6, 805-807.
 [7] Hu L H, Chen Z L. Structure elucidation of a new n-pentyl fructofuranoside in Dendranthena morifolium (Ramat) tzel [J]. *Acta Botanica* 1997, 39(1): 85-90.
 [8] Brett A M O, Ghica M E. Electrochemical oxidation of quercetin [J]. *Electroanalysis* 2003, 15, 1745-1750.
 [9] Wu P (吴萍), Chen W (陈伟), Zhang Y F (张亚锋), et al. Electrochemical Behavior and Determination of Curcumin [J]. *Electrochemistry* 2005 (11): 346-348.

Electrochemical Behavior and Determination of Luteolin at a Glassy Carbon Electrode

LIU Ai-lin, ZHANG Shao-bo, WU Xiao-sha, LI Liping, CAO Yang-yuan, HUANG Li-ying, LIN Xin-hua*
 (Department of Pharmaceutical Analysis of the Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China)

Abstract: The electrochemical behavior of luteolin was studied by voltammetry at a glassy carbon electrode in phosphate buffer solution. The results exhibited that the well-defined redox peak of luteolin is observed and the electrode process is adsorption-controlled. The charge transfer coefficient (α) was calculated as 0.66 in phosphate buffer solution (pH 4.0). The relationships between oxidation peak current and the concentration of luteolin are linear in the range of $1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ by differential pulse voltammetric method. The detection limit had been estimated as $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. This method can be used for the determination of luteolin with satisfactory results.

Key words: luteolin; glassy carbon electrode; flavonoids; voltammetry