

二甲酚橙分光光度法测定硼砂中的微量铝

周平, 潘莉, 王伯涛*

(南京工业大学药学院, 南京 211816)

[摘要] 目的: 研究二甲酚橙与铝的显色反应体系, 建立分光光度法测定硼砂中微量铝的新方法。方法: 在表面活性剂吐温-20 存在下, pH 3.0 的醋酸-醋酸钠缓冲液介质中, 铝与二甲酚橙以 1:1 形成稳定的紫红色络合物, 在 550 nm 处测定其吸光度, 并计算铝的含量。结果: 铝离子质量浓度在 $0.3 \sim 0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与吸光度呈良好的线性关系 ($r = 0.9984$); 重复性试验 RSD 为 0.83%; 加标回收率为 98.83%, RSD 为 2.31%; 最低检出量 $0.032 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结论: 该方法简便、快速、显色稳定, 适用于硼砂中的微量铝的测定。

[关键词] 分光光度法; 二甲酚橙; 铝; 硼砂

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)03-0054-04

Determination of Aluminum in Borax by Xylenol Orange (XO) Spectrophotometric Method

ZHOU Ping, PAN Li, WANG Bo-tao*

(School of Pharmaceutical Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

[Abstract] **Objective:** The color reaction of xylenol orange with aluminum was studied to establish a new quantitative analysis method for aluminum in borax by spectrophotometric method. **Method:** Aluminum could react with XO to form a stable amaranth complex in HAc-NaAc buffer solution at pH 3.0 in the presence of surfactant Tween 20. The absorption was detected at 550 nm, and aluminum content was calculated. **Result:** A good linear relationship was obtained between the absorbance and concentration of Al in the range of $0.3 \sim 0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with the correlation coefficient of 0.9984, the relative standard deviation (RSD) of the repeat test was 0.83%; the average recovery rate was 98.83% with RSD of 2.31%, the detection limit was $0.032 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. **Conclusion:** This method is simple, convenient, quick, and has stable color reaction, so it can be used for the quantitative analysis of aluminum in borax.

[Key words] spectrophotometry; xylenol orange (XO); aluminum; borax

铝是自然界最常见的元素, 是地壳中仅次于氧和硅的第三宏量元素, 多以铝酸盐的形式存在于矿物、岩石、黏土和土壤中。长期以来, 铝和铝盐被认为是不被人体吸收、不影响人类健康的无毒元素。但近年的研究表明, 铝可在人体内蓄积并扰乱生物

体的代谢作用, 产生对神经系统、造血系统、生殖、骨等的慢性毒性和免疫毒作用^[1]。因此, 建立准确、简单的测定中药材中微量铝的方法具有重要意义。目前, 铝的测定方法主要有化学法^[2]、ICP-AES法^[3]、原子吸收光度法^[4]和紫外分光光度法^[5-8]等, 其中分光光度法准确度高、操作简便, 成本低廉, 适合各级常规检测实验室推广使用。测定铝时常用的显色剂有铬天青 S、9-(3,5-二溴)水杨基荧光酮、4,5-二溴苯基荧光酮、铝试剂等, 但用二甲酚橙作为显色剂测定微量铝的研究却很少。

在酸性介质中, 铝离子与二甲酚橙反应生成紫红色络合物, 其在 550 nm 处出现最大吸收峰。本文研

[收稿日期] 20110114(008)

[基金项目] “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2008BAI55B00)

[第一作者] 周平, 在读硕士研究生, 从事药物分析, Tel: 15651775637, E-mail: zpuping@126.com

[通讯作者] *王伯涛, 教授, 从事药物分析与质量评价方面的研究, Tel: 13675131806, E-mail: hywbt@sina.com

究了以二甲酚橙为显色剂、吐温-20 为增敏剂的显色反应,考察了不同增敏剂及其用量、不同 pH、显色剂用量、显色温度和显色时间对测定结果的影响,建立了二甲酚橙分光光度法测定硼砂中微量铝的新方法。

1 仪器与试剂

TU-1901 双光束紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),PHS-3B 精密 PH 计(上海精密科学仪器有限公司),BP211D 型 Sartorius 电子天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司),数显恒温水浴锅(郑州长城科工贸有限公司),实验用水为双蒸水。

铝标准储备溶液:称取 $KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$ (优级纯) 1.759 g,加稀盐酸 10 mL 配制成 Al^{3+} 含量为 $0.1000 \text{ g} \cdot L^{-1}$ 的标准储备液。

醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH 2.5 ~ 3.5):36% 的乙酸、乙酸钠及水以一定比例配制而成。

二甲酚橙溶液:称取二甲酚橙 0.1000 g,加水稀释至 100 mL,即得。

2% 抗坏血酸溶液:称取抗坏血酸(分析纯) 2.0 g,加水稀释至 100 mL,即得。

吐温-20 溶液:精密移取吐温-20 1 mL,加水稀释至 1000 mL,即得。

参比溶液:向 25 mL 的量瓶中依次加入 2% 抗坏血酸溶液 2 mL,醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH 3.0) 6 mL,二甲酚橙溶液 2.5 mL 和吐温-20 溶液 4 mL,混匀后置于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热 8 min,取出,放冷,加水稀释至刻度,即得。

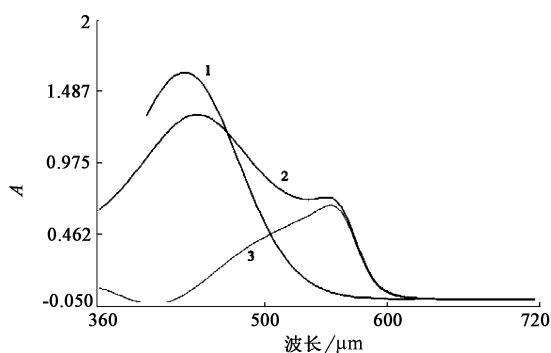
2 方法与结果

2.1 试验条件的选择

2.1.1 吸收光谱 取硼砂样品 0.5 g,精密称定,置于 50 mL 比色管中,加水适量使溶解后,精密加入铝标准工作溶液 ($5.0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) 4.0 mL,按照试验方法操作,在紫外分光光度计上,于 360 ~ 720 nm 波长进行扫描,结果如图 1 所示。由图 1 可知,络合物的最大吸收波长为 550 nm,参比溶液最大吸收波长为 429 nm,对比度为 121 nm,故选用 550 nm 作为最佳测量波长。

2.1.2 显色酸度和缓冲液用量 配制不同 pH 的醋酸-醋酸钠缓冲液,按试验方法测定不同显色酸度时的吸光度。结果表明,pH 3.0 时,络合物存在最大吸收,故本试验选用 pH 3.0 的醋酸-醋酸钠缓冲液控制酸度;pH 3.0 的醋酸-醋酸钠缓冲液用量在 4.5 ~ 7.0 mL 时,吸光度保持最大且稳定,本试验选用 6.0 mL。

2.1.3 增敏剂的用量 按照试验方法,分别试验了



1. 参比溶液吸收曲线(以水为空白);2 铝络合物吸收曲线(以水为空白);3 铝络合物吸收曲线(以参比溶液为空白)

图 1 不同吸收光谱比较

不同吐温-20 用量对吸光度的影响。结果表明,当其用量在 3.0 ~ 4.0 mL 时,络合物的吸光度最大且稳定,本试验选用 4.0 mL。

2.1.4 显色剂用量 按照试验方法,分别试验了不同用量的二甲酚橙溶液对吸光度的影响。结果表明,当其用量在 2.0 ~ 3.5 mL 时吸光度达到最大且稳定,本试验选用二甲酚橙溶液的用量为 2.5 mL。

2.1.5 显色温度及显色时间 按照试验方法,分别试验了不同的显色温度对吸光度的影响。结果表明,在 50 ~ 100 $^\circ\text{C}$,显色温度为 70 $^\circ\text{C}$ 时络合物的吸光度可达到最大。在 70 $^\circ\text{C}$ 水浴条件下,按照试验方法试验了显色时间对显色反应的影响。结果表明,在 4 ~ 10 min,70 $^\circ\text{C}$ 水浴条件下,显色 6 ~ 9 min 可使络合物的吸光度达到最大,故本试验选用 70 $^\circ\text{C}$ 水浴下加热 8 min。溶液停止加热与测定时间相距不得超过 1 h,因 1 h 后测得数据偏低 1%。

2.2 试验方法 取硼砂样品 0.5 g,精密称定,置于 25 mL 的量瓶中,加水适量使溶解后,依次加入 2% 抗坏血酸溶液 2 mL,醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH 3.0) 6 mL,二甲酚橙溶液 2.5 mL,吐温-20 溶液 4 mL,混匀后置于 70 $^\circ\text{C}$ 水浴中加热 8 min,取出,放冷,加水稀释至刻度,摇匀。以参比溶液做空白,在 550 nm 处测定溶液的吸光度。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性关系试验 吸取 $2.5 \text{ g} \cdot L^{-1}$ 的铝标准工作溶液 3,5,7,9,11,13 mL,分别置于 6 支 25 mL 的量瓶中,按照试验方法操作,测定吸光度,并绘制标准曲线。结果表明, Al^{3+} 含量在 $0.3 \sim 1.3 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 符合比尔定律,线性回归方程 $A = 0.5317C - 0.0137$ ($r = 0.9984$)。

2.3.2 重复性试验 平行取 6 份批号为 PY02 硼砂样品 0.5 g,精密称定,置于 6 支 25 mL 的量瓶中,

按试验方法操作,测定吸光度,其 RSD 0.83%,表明本方法重复性良好。

2.3.3 加标回收率试验 平行取 6 份批号为 PY02 硼砂样品 0.5 g,精密称定,置于 6 支 25 mL 的量瓶中,分别加入 1.0 mg·L⁻¹ 的标准铝溶液适量,按试验方法操作,测定吸光度,结果见表 1。

表 1 硼砂加样回收率试验

样品含量 /μg·g ⁻¹	加入量 /μg	测得量 /μg	回收率 /%	平均回收率 /%	RSD /%
22.7	10	32.5	98.00		
22.7	10	32.3	96.00		
22.7	10	32.8	101.00	98.83	2.31
22.7	10	32.4	97.00		
22.7	10	32.6	99.00		
22.7	10	32.9	102.00		

2.3.4 最低检出量 吸取 0.2 mg·L⁻¹ 的铝标准溶液 0.25,0.5,1,2,4,8 mL,分别置于 6 支 25 mL 的量瓶中,按照试验方法操作,测定吸光度。结果表明,当 Al³⁺ 含量高于 0.032 mg·L⁻¹ 时,溶液吸光度大于 0,故本方法的最低检出量为 0.032 mg·L⁻¹。

2.3.5 共存离子的影响 向 Al³⁺ 含量为 25 μg 的溶液中加入不同种类及数量的其它离子,按试验方法测定吸光度。结果表明,相对误差 ≤ ± 5% 时,大量 Na⁺,K⁺,Cl⁻,SO₄²⁻ 不干扰测定;其他离子允许量 Ca²⁺ (1 500 μg),Mg²⁺ (2 000 μg),Pb²⁺ (500 μg);Cu²⁺ 的存在使 Al³⁺ 的含量测定结果偏小。

2.4 样品测定 取硼砂样品 0.5 g,精密称定,置于 25 mL 量瓶中,按照试验方法操作,测定吸光度,结果见表 2。

表 2 硼砂样品中铝的含量测定

样品编号	测定值/μg·g ⁻¹	样品编号	测定值/μg·g ⁻¹	样品编号	测定值/μg·g ⁻¹
PF01	34.7	PD02	41.4	PY05	13.1
PF02	3.8	PY01	16.0	PK01	0.3
PZ01	0	PY02	22.7	PK02	7.2
PZ02	0.3	PY03	2.4	PK03	35.2
PD01	36.8	PY04	7.5	PK04	57.5

注:PF,PZ,PD,PY,PK 分别为硼砂粉、硼砂坠、煅硼砂、硼砂饮片、硼砂块;对于铝含量较小、超出线性范围的样品可适当增大取样量后再进行测定。

3 讨论

由样品测定结果可见,不同批号的硼砂样品中铝的含量差异较大。因此,建立准确、简便的测定硼砂中微量铝含量的方法具有重要意义。本文中建立的方法也为矿物药硼砂的质量控制提供了新的参考指标。

[参考文献]

[1] 白雪松,杜鹃,宋春梅. 铝与人体健康的研究进展[J]. 吉林医药学院学报,2008,29(6):355.
 [2] 高凤燕,朱春霞,罗晓玲. EDTA 滴定法测定铝锰合金中铝和镁[J]. 莱钢科技,2008(5):66.
 [3] 王鑫艳. ICP-AES 法测定铝锰合金中铝和锰量[J]. 梅山科技,2007(3):45.

[4] 赵艳霞,李宁. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中微量铝[J]. 中国热带医学,2009,9(4):755.
 [5] 汤淳东. 中成药中铝含量的光度法测定[J]. 广东微量元素科学,2006,13(1):53.
 [6] 赵二劳,肖秀婵,阎青. Tween-20 增敏二甲酚橙分光光度法测定水中痕量铝[J]. 冶金分析,2009,29(11):73.
 [7] 龚迎昆,郑怀礼. 环境样品中痕量铝的现代光度分析研究新进展[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(2):200.
 [8] 李景梅,贾宝山,翟庆洲. 分光光度法测定铝的进展[J]. 分光光度法测定铝的进展,2006,25(1):64.

[责任编辑 蔡仲德]

胡桃楸叶和果实中胡桃醌含量的动态变化分析

刘娟¹, 徐士钊¹, 王添敏^{2*}, 张慧², 翟廷君²

(1. 佳木斯大学 药学院, 黑龙江 佳木斯 154007; 2. 辽宁中医药大学 药学院, 辽宁 大连 116600)

[摘要] 目的: 考察不同时间采集的胡桃楸叶和果实中胡桃醌含量的动态变化规律, 为胡桃楸资源的合理开发利用提供理论基础。方法: 采用高效液相色谱法测定胡桃楸叶和果实中胡桃醌的含量。结果: 胡桃楸果实中胡桃醌的平均含量较高 ($1.93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 而叶中胡桃醌的平均含量较低 ($0.30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。胡桃楸叶中胡桃醌的含量随着叶的生长而不断增高, 随着叶的枯萎转而下降。胡桃楸果实中胡桃醌的含量在果实未成熟时最高, 果实近成熟后其中胡桃醌的含量急剧下降。结论: 胡桃楸未成熟的果实中胡桃醌的含量最高。

[关键词] 胡桃楸; 叶和果实; 胡桃醌; 动态变化

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)03-0057-03

Study on the Dynamic Variation of Juglone Content in the Leaves and Fruits of *Juglans mandshurica*

LIU Juan¹, XU Shi-zhao¹, WANG Tian-min^{2*}, ZHANG Hui², ZHAI Yan-jun²

(1. School of Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China; 2. School of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** For reasonable development and utilization of the resource of *Juglans mandshurica*, the dynamic variation of juglone content in the leaves and fruits collected in different months was investigated. **Method:** Juglone content in the leaves and fruits of *Juglans mandshurica* was determined by HPLC. **Result:** Juglone content in the fruits ($1.93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) was more than that in the leaves ($0.30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Juglone content in the leaves increased with the growth of leaves, and decreased with the withered of leaves. Comparing with the immature fruits, juglone content in the ripe fruits decreased obviously. **Conclusion:** Juglone content in the immature fruits was the highest.

[Key words] *Juglans mandshurica*; leaves and fruits; juglone; dynamic variation

胡桃楸为胡桃科胡桃属植物, 属落叶乔木, 主要分布于我国东北地区(小兴安岭和张广才岭)以及河北、北京和内蒙古等地^[1]。胡桃楸药用历史悠久, 在唐代《食疗本草》中就有胡桃“通经络气, 润血脉”的记载。中药大词典中收录了胡桃

楸未成熟果实或外果皮, 具有清热、解毒、止痢、明目的功效, 常用于治疗泄泻、痢疾、白带、目赤等^[2]。文献报道^[3]核桃楸叶可用于治疗中暑导致的发热, 并可减轻风湿疼痛。胡桃楸外果皮(青龙衣)及其制剂在临床上用于肿瘤的治疗, 现代药理研究表明, 胡桃楸未成熟的果实和叶均具有抗肿瘤作用^[4-5]。胡桃醌是从胡桃楸外果皮中分离到的一种萘醌类化合物, 文献报道其具有抗肿瘤作用^[6], 而未见文献报道胡桃楸叶和果实中胡桃醌的含量, 因此本文测定了不同时间采收的胡桃楸叶和果实中胡桃醌的含量, 并考察了胡桃楸叶和果实中胡桃醌含量的动态变化规律, 为胡桃楸资源的合理开发利用奠定了理论基础。

[收稿日期] 20110920(012)

[基金项目] 国家教育部博士学科点专项科研基金(新教师类)项目(20102133120007)

[第一作者] 刘娟, 学士, 教授, 从事药理学研究, Tel: 0454-8610567, E-mail: liujuan1949@163.com

[通讯作者] * 王添敏, 博士, 讲师, 从事中药品质评价与资源开发研究, Tel: 0411-87586003, E-mail: wang_tm@163.com