

橙皮甙的电导滴定分析研究

韩世芬¹, 王伟华², 石玉平¹, 冯 瑛¹

(1. 北京化工大学 理学院, 北京 100029; 2. 青海师范大学 化学系, 青海 西宁 810008)

摘要:黄酮类化合物含量的测定方法很多, 根据高效毛细管电泳(HPGE)对黄酮类化合物的分离和含量分析原理, 采用电导滴定法对橙皮甙的含量进行测定分析。结果表明: 该法使用仪器简单, 方法简捷, 相对偏差为 2.4%, 测定结果令人满意, 该法将为规模化生产中橙皮甙的测定建立一条快速简便的方法。

关键词:电导滴定; 橙皮甙; 黄酮; 含量测定

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1002-2767(2013)02-0100-02

橙皮甙是由橙皮素和芸香糖结合的二氢黄酮素^[1], 它是黄酮类化合物(flavonoids)中的一种, 黄酮类化合物大部分呈黄色, 而且具有 4 位羟基的结构。它们广泛地分布于植物界, 其中大部分以甙的形式存在^[2], 少部分则以游离的形式存在。

黄酮类化合物的分离和含量的测定方法较多^[3], 它可以分为平面色谱[主要包括纸色谱(PC)、薄层色谱(TLC)和薄层扫描(TLCS)]、气相色谱(GC)、高效液相色谱[主要包括等度洗脱(HPLC)和梯度洗脱(HPLC)]、高效毛细管电泳(HPGE)。采用高效毛细管电泳对黄酮类化合物的分离和含量分析的方法也比较多。其中毛细管区带电泳(CZE)的基本原理是在一定 pH 条件下, 在毛细管的进出口两端加上高的电压, 使毛细管内溶液形成电渗流, 而溶液中的带电粒子, 在外电场的作用下, 发生电泳作用。带电粒子的迁移能力大小及顺序与带电粒子的类型(正、负)、带电粒子的荷电量大小、粒子的半径及其质量大小有关。因此, 毛细管区带电泳不能直接分离中性分子。由于黄酮类化合物虽不带电而呈中性, 但由于黄酮类化合物含有邻羟基可与硼砂复合成带电粒子(且易溶于水)而能进行毛细管电泳的分离和含量测定。

在含有黄酮类化合物的溶液中加入能与之复合成带电粒子的配合物后, 溶液电导率的变化则是由于生成能导电的配合物而引起的, 随着硼砂的不断加入, 复合生成的带电粒子也不断增加, 溶液电导率也逐步增大。在滴定达到终点时, 对体系电导率贡献的则是加入的硼砂电离出的钠离子

和硼酸根离子, 此时, 体系电导率迅速增大, 若以电导率—滴定液体积作图, 绘制滴定曲线, 必然在滴定终点处有一拐点(即在电导率—滴定液体积作图绘制的滴定曲线产生一个大的突跃), 此拐点则应是电导滴定的终点。这就是该法的基本原理。该文采用硼砂作为配合剂, 对橙皮甙进行电导滴定研究。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

1.1.1 主要试剂 橙皮甙(化学对照品、青海省产品质量检验所提供)、硼砂(西安化学试剂厂生产)、亚硝酸钠(北京化学试剂厂生产)、硝酸铝(北京化学厂生产)、氢氧化钠(洛阳市化学试剂厂生产)(试剂均为 A. R 级); 电导水。

1.1.2 仪器 DDSJ-308 型电导率仪(上海精科雷磁生产)、真空干燥箱(天津第四仪表厂生产)、681 型磁力搅拌器(上海南汇电讯器材厂生产)、721S 分光光度计(上海第三分析仪器厂生产)、电子天平(上海天平仪器厂生产)、超级恒温槽、微量滴定管。

1.2 方法

1.2.1 溶液的制备 (1)橙皮甙标准溶液的制备。将橙皮甙对照品在真空干燥箱内减压干燥至恒重, 在电子天平上准确称取干燥恒重的橙皮甙 20.00 mg, 加 95% 的乙醇微热使其快速溶解, 待冷却至室温后转入 100.00 mL 容量瓶中定容至刻度 $3.279 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的橙皮甙标准溶液。(2)硼砂溶液的制备。在电子天平上准确称取 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.8 g, 用电导水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中定容, 可得浓度为 $2.098 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.00 mg·mL⁻¹) 的硼砂溶液。

1.2.2 橙皮甙的电导滴定 用 25 mL 的移液管准确移取制备的橙皮甙标准溶液 25 mL, 使用微量滴定管, 用浓度为 $2.622 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼砂溶液, 每

收稿日期: 2012-11-09

基金项目: 青海省科技厅资助项目(2011-G-401)

第一作者简介: 韩世芬(1998-), 女, 青海省化隆县人, 在读硕士, 从事天然产物研究与开发。E-mail: wangyn-51@263.net。

通讯作者: 石玉平(1956-), 女, 河北省晋州市人, 教授, 从事分析化学研究。

次按 0.05 mL 进行滴定,根据滴定数据,以 $\Delta \sim V$ 绘制滴定曲线如图 1 示,滴定终点为 0.40 mL。

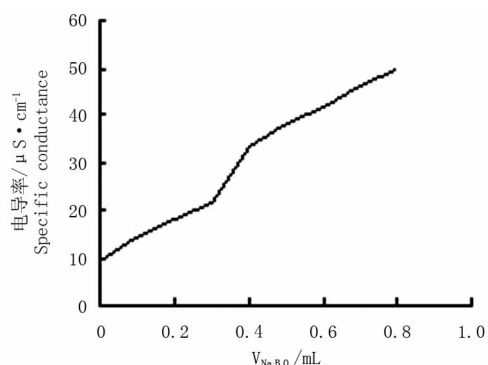


图 1 橙皮甙溶液电导率曲线

Fig. 1 Specific conductance curve of hesperidine solution

1.2.3 橙皮甙含量计算

计算公式为:

$$W = \frac{m_{\text{硼砂}} \times V_{\text{硼砂}}}{25} \times 610$$

式中, W 为橙皮甙含量(mg); $m_{\text{硼砂}}$ 为硼砂溶液的摩尔浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); $V_{\text{硼砂}}$ 为硼砂溶液消耗的体积(mL); 25 为橙皮甙溶液的体积(mL); 610 为橙皮甙摩尔量。

2 结果与分析

根据滴定终点的体积,代入橙皮甙含量计算公式,得橙皮甙含量为 $0.02048 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对偏差为 2.4%。

$$W = \frac{m_{\text{硼砂}} \times V_{\text{硼砂}}}{25} \times 610 = \frac{2.098 \times 10^{-3} \times 0.40}{25} \times 610 = 0.02048 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$\text{所以 } W = 0.02048 \times 1000 = 0.02048 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{相对偏差为: } \frac{0.02048 - 0.02}{0.02} \times 100\% = 2.4\%$$

采用硼砂对溶液中橙皮甙进行滴定,以体系电导值对硼砂滴定液的体积作图,可得电导滴定曲线(见图 1),不难看出,滴定曲线拐点突跃明显,滴定终点容易判断。因此采用电导滴定法测定橙

皮甙的含量,使用仪器简单,测定方法简捷,分析速度快,测定结果可靠,且适合规模化生产中橙皮甙含量的测定。

3 讨论

3.1 温度对样品溶解速度的影响

对橙皮甙进行电导滴定的溶解方法和用比色法进行浓度分析的溶解方法可以不同。试验表明,在室温下,用食用酒精(或乙醇溶液)溶解橙皮甙速度较慢,微热可加快其溶解速度,溶解时间以 15 min 为例,温度为 14.85°C 时,溶液浑浊,温度为 19.85°C 时,溶液稍浑浊,当温度增至 24.85°C 时,溶液即变透明。

3.2 温度对滴定的影响

溶液电导率的大小不仅与离子的本性和浓度有关,而且还与温度有关,当温度范围变化不大时,对电导测定的影响可以忽略,为测定方便,该试验选择在室温($\pm 0.5^\circ\text{C}$)条件下进行滴定。

3.3 “稀释效应”的影响

在电导滴定过程中,由于滴定溶液的加入,将产生“稀释效应”^[3],为了降低“稀释效应”对电导滴定结果准确程度的影响,硼砂溶液的浓度应为橙皮甙溶液浓度的 8~12 倍为宜。

3.4 滴定溶液每次加入体积的影响

滴定溶液与黄酮类物质的反应速度较慢,由于滴定溶液浓度较大,所以充分反应是准确进行电导滴定的关键,再考虑“稀释效应”的影响,因此每次滴加溶液的体积为 0.05 mL 或 0.10 mL 为宜。适宜的搅拌速度将是反应物充分反应和加快反应速度的基本保证,否则会由于反应速度而使测定的电导值不准而造成测定误差。

参考文献:

- [1] 朱秀灵,戴清源,阙苗. 橙皮甙的提取、纯化及检测方法概述[J]. 江西食品工业, 2008(4): 48-51.
- [2] 肖崇厚. 中药化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1994: 191-216.
- [3] 徐培方,王正猛. 仪器分析(一)电化分析[M]. 北京: 地质出版社, 1985: 111.

Study on Hesperidine by Conductometric Titration

HAN Shi-fen¹, WANG Wei-hua², SHI Yu-ping¹, FENG Ying¹

(1. Science College of Beijing Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Chemistry Department of Qinghai Normal University, Xining, Qinghai 810008)

Abstract: There are many methods for determination of flavonoids content. Based on principle for separation of flavonoids and content analysis by High Performance Capillary Electrophoresis (HPCE), conductometric titration was adopted to measure and analyze content of hesperidin. The results showed that instrumentation for conductometric titration was simple, and method was convenient. The relative standard deviation was 2.4%, the measurement was satisfactory. The method established a simple and rapid way to determine hesperidin in large-scale production.

Key words: conductometric titration; hesperidine; flavone; content determination