

芦丁在离子液体双水相中分配性能

邓凡政* 郭东方

(淮北煤炭师范学院化学系 淮北 235000)

摘 要 建立了室温离子液体四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑 ($[Bmim]BF_4$) 和 NaH_2PO_4 组成的双水相萃取体系并用于对芦丁的萃取分离研究。考察了离子液体用量、芦丁的浓度、盐的加入量、溶液酸度和加入其它物质对芦丁在两相中分配的影响。结果表明, 离子液在 1.0~2.5 mL, 磷酸二氢钠加入量在 1.0~2.0 g 加入芦丁溶液 0.5~2.5 mL, 酸度在 pH 值为 2~7 范围, 芦丁在离子液体双水相体系中有较高的萃取率 ($E\% > 90$)。除阳离子表面活性剂外, 其余大部分物质不影响相比和芦丁的测定。离子液相中芦丁的最大吸收波长为 358 nm, 与乙醇水溶液中比较, 最大吸收波长发生紫移, 表明离子液与芦丁发生了作用。利用离子液体双水相体系, 测定了银杏叶中芦丁的含量。

关键词 离子液体, 双水相, 芦丁, 分配, 性能

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)07-0838-03

离子液体作为环境友好绿色溶剂, 具有无蒸气压、无污染、无毒性等独特的性质。它对大部分无机物、有机物以及聚合物都有很好的溶解性能, 在萃取分离领域显示出广阔的应用前景^[1]。水溶性离子液体的水溶液加盐后分成上下两相, 一相富含离子液, 另一相为盐水相的双水相。Gutowski 等^[2]最先报道此现象并用于分离过程。邓友全等^[3]将离子液体应用到了固-固分离领域中, 在多种 1,3-二烷基咪唑室温离子液体中, 考察了牛磺酸的溶解性能。刘庆芬等^[4]利用离子液体双水相体系对青霉素进行萃取分离研究, 取得了较好效果。芦丁是一种存在于多种植物体中的多羟基黄酮类化合物, 它具有抗炎、抗过敏、降血压、抗心律失常、抗血小板凝聚、抗氧化、抗肿瘤等广泛的药理作用, 对于芦丁的萃取分离及性能研究有实际意义。本文利用室温离子液体四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑和 NaH_2PO_4 组成的双水相体系, 研究了芦丁在该体系中的分配特性, 探讨了其最佳萃取条件。

TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司); 721 型可见分光光度计 (上海光谱仪器有限公司); pH-3D 型精密酸度计 (上海雷磁仪器厂)。

称取经干燥处理的芦丁配制成 0.20 g/L 的体积分数为 80% 乙醇溶液; 按文献^[5,6]方法合成 $[Bmim]BF_4$; 常规方法配制 pH 值为 2.0~12.0 的 Britton-Robinson (B-R) 缓冲溶液; N-氯代十六烷基吡啶、十二烷基磺酸钠、TritonX-100、固体磷酸二氢钠等均为分析纯试剂, 实验用水为二次蒸馏水。

在 10 mL 刻度比色管中分别加入 1.00 mL $[Bmim]BF_4$, 一定量的芦丁溶液, 做酸度影响实验时, 加入 2.00 mL 缓冲溶液, 定容至 5.00 mL, 再加入一定量固体 NaH_2PO_4 , 振荡分层。取上层离子液相定容至 5.00 mL, 测定吸收光谱和吸光度值, 根据芦丁标准工作曲线计算其含量, 进而计算萃取率 $E(\%)$; 测量上相离子液相与下相盐水相体积, 计算相比 R 。

结果与讨论

加入固体 NaH_2PO_4 1.5 g 芦丁溶液 2.00 mL, 离子液的加入量对芦丁萃取率的影响见图 1。结果表明, 随着离子液体含量的增加, 相比和芦丁萃取率不断增大, 当离子液体加入 1.00 mL 时, 相比 R 接近 1, 萃取率 93.2%; 进一步增加离子液体量相比增大, 芦丁萃取率增加不明显; 当离子液量大于 2.00 mL 时会出现盐不完全溶解。考虑到实际应用尽可能节约离子液, 实验中选择离子液加入量 1.00 mL。

固定离子液量 1.00 mL 和芦丁液量 2.00 mL, 加水至 5.00 mL, 改变 NaH_2PO_4 的加入量。盐的加入

量为 0.5 g 时, 体系分相不明显, 萃取率低; 而加入 1.0 g 时, 两相界面清晰, 萃取率较高; 当加入 1.5 g 时相比接近 1, 芦丁的萃取率也达最大; 随着盐浓度的增大, 相比逐渐减小, 萃取率缓慢变化; 当盐加入量大于 2.0 g 后, 出现过饱和现象, 由于盐效应芦丁的萃取率又略下降。实验中选择盐加入量 1.5 g

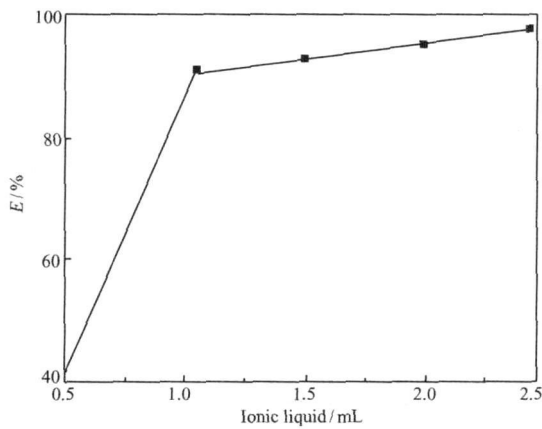


图 1 离子液加入量对芦丁萃取率的影响
Fig 1 Effect of the amount of ionic liquid on the extraction efficiency of rutin

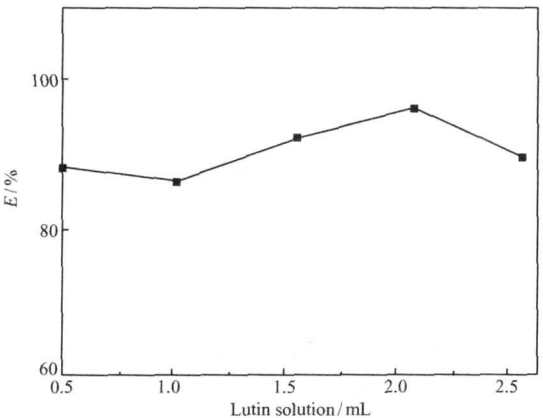


图 2 芦丁加入量对萃取率的影响
Fig 2 Effect of the amount of rutin on the extraction efficiency

按实验方法, 取离子液 1.00 mL 加入 2.0 g NaH_2PO_4 , 改变芦丁的加入量, 随着芦丁量的增加, 相比缓慢增大 (主要是溶剂乙醇的作用), 萃取率平缓增加。当加入量超过 2.5 mL 后, 会出现相界面不清, 说明已达最大萃取容量, 实验中芦丁加入量保持 2.00 mL。萃取率与芦丁浓度的关系见图 2。

固定离子液 1.00 mL, 芦丁 2.00 mL 和成相盐 1.5 g 向体系中加入不同酸度的 B-R 缓冲溶液 2.0 mL。结果表明, 在 pH 值为 2~10 范围基本不影响相比; pH 值为 2~7 时, 芦丁的萃取率较高 ($E > 90\%$); pH 值为 8~10 时, 萃取率略降低。由于该离子液双水相溶液酸度为 $\text{pH}=6$ 所以在萃取测定芦丁时无需另加缓冲溶液。

在离子液 1.00 mL, 芦丁 2.00 mL 和 NaH_2PO_4 1.5 g 体系中, 再分别加入 0.5 mL 质量分数为 1% 的无机离子、有机物或表面活性剂溶液, 与不加其它物质的芦丁萃取率比较, 其相对误差小于 $\pm 5\%$ 的有: SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ac^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} ; 柠檬酸、甘氨酸、精氨酸; TironX-100 (以上物质均未做上限)。结果说明, 这些物质在限量内不影响芦丁的萃取和测定; 误差在 $\pm (5\% \sim 10\%)$ 范围的有: CO_3^{2-} 、 Fe^{3+} 、十二烷基磺酸钠等; 以上物质的加入均不影响相比 R。当加入阳离子表面活性剂 N-氯代十六烷基吡啶时体系有沉淀生成。

用紫外可见分光光度计在 200~600 nm 范围内, 以水作参比, 测定乙醇水溶液中芦丁、离子液相中芦丁以及空白离子液相的吸收光谱如图 3。结果表明, 离子液相芦丁谱图与芦丁乙醇水溶液谱图在可见光区略有变化, 其中离子相中芦丁吸收峰位置在 358 nm 处, 比乙醇水溶液中最大吸收波长略有紫移; 而在紫外区差别较大, 在乙醇水溶液中芦丁在紫外区有较强的吸收带, 是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收, 而在离子液相中芦丁吸收峰不明显, 说明芦丁与离子液发生了一定作用。另一方面, 空白离子液相在该波长范围没有吸收峰, 说明芦丁确实被萃取到离子液的上相了。

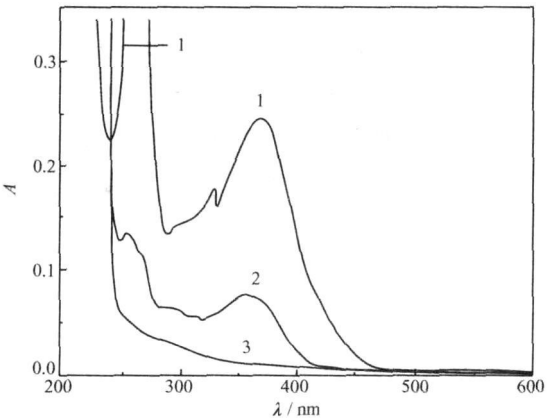


图 3 芦丁吸收光谱
Fig 3 Absorption spectra of rutin and the ionic liquid
1. Spectrum of rutin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution
2. Spectrum of rutin in ionic liquid 3. Spectrum of the ionic liquid

将银杏叶老叶及杂物去除后洗净, 在烘箱内 50~60 °C 烘干, 取出研碎。称取粉碎银杏叶 3.4 g

用 80%乙醇溶液进行索氏提取,控制温度不高于 90 ℃,直至提取液为无色为止;将提取液按文献^[7]处理,然后进行抽滤,滤液用 80%乙醇定容。取 10 ml提取液稀释到 50 ml按实验方法萃取,测定离子液中卢丁量,进而计算干银杏叶中卢丁含量平均值为 2.30%,与文献^[8]结果相近。

参 考 文 献

1 Wei G T Yang Z S Chen C J Anal Chin Acta J, 2003 48(8): 183
2 Gutowski E K Broker A G Rogers D R J Am Chem Soc J, 2003 125 6 632
3 GU YanLong(顾彦龙), SHI Feng(石峰), DENG YouQuan(邓友全). Acta Chim Sin(化学学报)[J], 2004 62(5): 532
4 LIU QingFen(刘庆芬), HU XueSheng(胡雪生), WANG YuHong(王玉红). Chinese Sci Bull(科学通报)[J], 2005 50(8): 756
5 Varna R S Nambodiri V V Chem Commun J, 2001: 643
6 Seddon K R Stark A Torres M J Pure Appl Chem J, 2000 72(12): 2 275
7 QIU GuoFu(邱国福), HU QuanYuan(胡泉源), LI Hong(李红). Acta Academiae Medicinae Hubei(湖北医科大学学报)[J], 1996 17(3): 205
8 LIAN Ping(练萍), LI Lei(李蕾), QI Qi(戚琦). Chinese J Anal Lab(分析实验室)[J], 2005 24(5): 55

Partition of Rutin in Ionic Liquid Aqueous
Two-Phase System

DENG FanZheng, GUO DongFang

(Department of Chemistry Hua Bei Coal Industry Teacher's College Hua bei 235000)

Abstract A new method of extracting and separating rutin in an aqueous two-phase system (ATPS) formed from water-soluble ionic liquid [Bmim]BF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) and phase-forming salt NH₄H₂PO₄ at room temperature was studied. The effect of concentrations of ionic liquid, salt added, rutin and solution acidity on the partition of rutin were investigated systematically. In a pH 2~7 ionic liquid-ATPS system of a total volume of 5 mL formed from 0.5~2.5 mL of 80% alcohol solution of rutin, 1.0~2.5 mL [Bmim]BF₄ and 1.0~2.0 g of NH₄H₂PO₄, the ionic liquid phase had the highest extraction efficiency of 90%. Moreover, a lot of foreign substances did not interfere with the phase ratio and the determination of rutin except for cationic surfactants. Compared to that for a ethanol-water solution, the maximum absorption wavelength of the rutin in ionic liquid shifts to lower wavelength, indicating the interaction of rutin and ionic liquid. This method can be applied to the determination of rutin in ginkgo leaves.

Keywords ionic liquid, aqueous two-phase, rutin, partition, character