

АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГЛІЦИРРИЗИНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ПОХІДНИХ В КОРИННІ СОЛОДКИ ГОЛОЇ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Розроблена методика амперометричного визначення гліцирризинової кислоти та її похідних в водних екстрактах коріння солодки голої з використанням як аналітичного реагенту 12-молібдофосфатної гетерополікислоти. Розроблена методика є простою у виконанні, експресною та чутливою (межа визначуваних концентрацій $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Вступ

До складу солодки (лакриці) входять три-терпенові сапоніни (2–15%), в тому числі гліцирризинова та гліцирретинова кислоти, флавоноїди, а також велика кількість магнію, кремнію та натрію. Солодкий смак лакричного коріння обумовлений наявністю гліцирризину (гліцирризинової кислоти), солі якої солодші за цукор (за різними джерелами) у 50–100 разів. Це дозволяє застосовувати її як цукрозамінник в лікувальному харчуванні для хворих на цукровий діабет. В харчовій промисловості використовують у виробництві газованої води, квасу, цукерок, пастили, як піноутворюючий компонент у пивоварінні [1]. З 2008 року заборонено використання гліцирризину як заміника сахарози (Е 958), що пов'язано з його високою біологічною активністю. Але в деяких продуктах харчування (наприклад, халві) гліцирризинова кислота й досі використовується як цукрозамінник і піноутворювач.

На сьогодні гліцирризин використовується як компонент косметичних засобів та лікарська речовина з широким спектром дії. Оскільки гліцирризинова кислота подібна за будовою до стероїдних гормонів, зокрема із фенантреновою частиною стероїдів, тому може бути використана як вихідна речовина для синтезу стероїдних гормонів [1]. Високий вміст гліцирризинової кислоти також забезпечує імуномодельючий, протизапальний та адаптогенний ефекти. Препарати солодки проявляють протизапальну, послаблюючу, кортикостероїдоподібну, антиалергічну, антигістамінну дію. Флавоноїди солодки є сильними антиоксидантами та забезпечують захист печінки від пошкодження вільними радикалами.

Коріння солодки та екстракти з нього використовують у тютюновій промисловості, в металургії, у хімічній промисловості для одержання піни для вогнегасників. Деякі речовини з корін-

ня солодки застосовують як барвники для тканин.

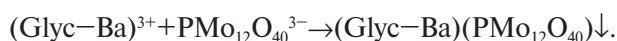
З наукової літератури відомі спектрофотометричні методи визначення гліцирризинової кислоти в корінні солодки, після попереднього хроматографічного розділення сапонінів та флавоноїдів [2] та хроматографічні методи визначення гліцирризинової кислоти [3] (метод застосовується також для аналізу α -та β -гліциретових кислот). Раніше також використовувалась гравіметрична методика визначення гліцирризинової кислоти, що заснована на осадженні гліцирризинату купруму(II) [4]. За фармакопеею рекомендовано визначення вмісту гліцирризинової кислоти в сухій сировині за допомогою титриметричної методики, що заснована на попередньому одержанні гліцирризинату амонію та подальшому титруванні його розчином гідроксиду натрію з фіксацією точки еквівалентності за індикатором тимолфталейном [5]. Оскільки існуючі методики складні у виконанні або дають велику похибку при визначенні, актуальною є розробка альтернативних простих та експресних способів кількісного визначення вмісту гліцирризинової кислоти з необхідними аналітичними та метрологічними параметрами.

Експериментальна частина

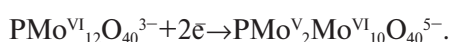
Кількісне визначення гліцирризину виконували методом амперометричного титрування, що базується на попередньому одержанні катіонної частки гліцирризину з сіллю барію та подальшій взаємодії одержаного органічного катіона (ОК) з гетерополіаніоном 12-молібдофосфатної кислоти з утворенням малорозчинної сполуки з іонним характером зв'язку.

У водному середовищі при рН=6,0 стехіометрично відбувається реакція взаємодії між гетерополіаніоном $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ та молекулою позитивно зарядженого комплексу гліцирризин-Ва. Продуктом даної реакції є стійкий малорозчин-

ний іонний асоціат:



В даних наукової літератури відсутні відомості щодо електроактивності гліцирризинової кислоти та її похідних, експериментальні дані підтверджують, що при поляризації графітового електрода в діапазоні напруг (+0,5) В – (–0,5) В гліцирризин є неелектроактивним на відміну від гетерополіаніона 12-молібдофосфатної гетерополікислоти, який в даному діапазоні напруг дає чітку хвилю, що відповідає електровідновленню двох атомів молібдену [6,7]:



Виходячи з того, що визначуваний компонент – 12-молібдофосфатна гетерополікислота – є електродноактивною речовиною, а титрант – комплексна частка гліцирризин-Ва не виявляє електродної активності, стає можливим визначення кількісного вмісту гліцирризину амперометричним методом з індикацією точки еквівалентності з встановлення постійного значення сили струму електровідновлення гетерополіаніона МФК.

Попередньо виконувались дослідження впливу рН досліджуваного нейтрального екстракту та наявності фонового електроліту на результати амперометричного титрування. З результатів видно, що в кислому середовищі (рН<5) гліцирризинова кислота випадає в осад. А при інших значеннях рН>5 не спостерігається суттєвого зміщення точки еквівалентності та зміни форми кривої титрування. Тому дослідження проводять при рН=6.

Амперометричне визначення вмісту гліцирризинової кислоти у корінні солодки виконували методом зворотного титрування, коли визначуваною речовиною є МФК, а титрант – лужний екстракт коріння солодки.

Розчин титранту для амперометричного визначення готують за наступною методикою: до наважки ~10,0 г сухого коріння солодки додають 70–80 мл дистильованої води, розчин NaOH до рН=8–9 та екстрагують на водяній бані при температурі 80–90°C протягом 60 хв. Одержаний екстракт охолоджують та фільтрують.

Визначення гліцирризину у лужному екстракті виконують наступним чином: 2 мл водного розчину 12-молібдофосфатної кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ М вносять у електрохімічну комірку, додають 8 мл 0,01 М розчину Ва(NO₃)₂. На електроди (катод – торцевий графітовий електрод; анод – насичений каломельний) накладають напругу +0,10–+0,15 В та через 60 с фіксують величину “нульового” струму. Титрують попередньо приготовленим водним екстрактом гліцирризину порціями по 0,2 мл. Величину сили дифузійного струму фіксують через 30 с після дода-

вання титранту. Амперометричне титрування закінчують після встановлення постійного значення сили дифузійного струму. Точку еквівалентності визначають графічно з кривою титрування (рис. 1).

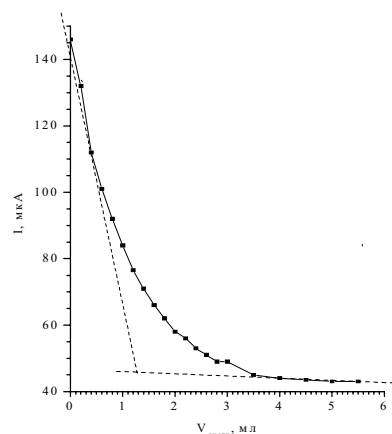
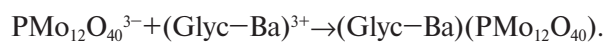
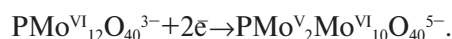


Рис. 1. Крива амперометричного титрування лужного екстракту коріння солодки з 12-молібдофосфатною гетерополікислотою: $V_{\text{МФК}}=2,0$ мл; $C_{\text{МФК}}=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, рН=5,0

На рис 1, 2, 3. Індикаторний електрод (катод): обертовий торцевий графітовий електрод; електрод порівняння (анод): насичений каломельний електрод. Хімічна реакція:



Електродна реакція:



Аналогічним чином було здійснено визначення гліцирризину в нейтральному екстракті коріння солодки (рис. 2).

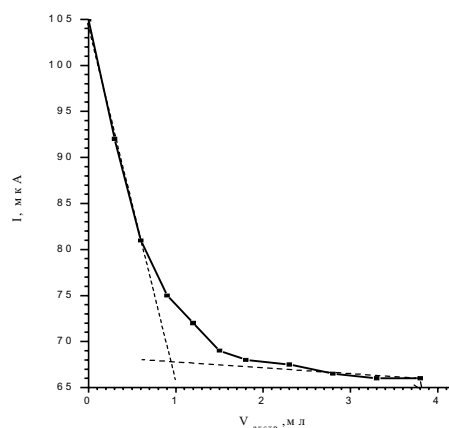


Рис. 2. Крива амперометричного титрування розчину МФК розчином водного екстракту коріння солодки: $V_{\text{МФК}}=4,0$ мл; $C_{\text{МФК}}=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН=5,0

Оскільки при одержанні нейтрального екстракту візуально кількість екстрагованих речовин була значно меншою, ніж для лужного екстракту, для амперметричного визначення брали більший аліквотний об'єм МФК з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В табл. 1 наведена порівняльна характеристика результатів визначення гліцирризину в залежності від умов одержання екстракту сухого коріння солодки. За теоретичний вміст гліцирризинової кислоти в корінні солодки було прийнято дані нормативної документації.

Таблиця 1

Метрологічні характеристики результатів визначення гліцирризину методом амперметричного титрування (n=7, P=0,95)

| Тип екстракту | Вміст гліцирризину за НД, % | Знайдено гліцирризину, % | S _r |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|----------------|
| Лужний | 6,00–24,00 | 14,52±0,17 | 0,01 |
| Нейтральний | | 7,41±0,11 | 0,02 |

За відсутності стандартного розчину гліцирризинової кислоти, перевірка правильності результатів визначення була проведена з використанням різних аліквотних об'ємів МФК (табл. 2). Розрахунок вмісту гліцирризину виконували на весь вихідний розчин екстракту коріння солодки.

Отримані дані підтверджують правильність результатів амперметричного визначення гліцирризину в сухому корінні солодки та відсутність систематичної помилки.

Визначення вмісту гліцирризину в промисловій продукції (сиропі від кашлю «Ліки ведмедика Бо»).

Промислова продукція – «Сироп від кашлю» складається з водного екстракту коріння солодки (250 мг в 5 мл), 96%-вого етилового спирту, цукру та очищеної води.

Амперметричне визначення вмісту гліцирризинової кислоти у корінні солодки виконували методом зворотного титрування, коли визначуваною речовиною є МФК, а титрант – лужний екстракт коріння солодки.

Розчин титранту для амперметричного виз-

начення готують за наступною методикою: сироп коріння солодки ~20 мл переносять в термостійку колбу і видаляють спирт шляхом випарювання на водяній бані протягом 15 хв. Одержаний сироп охолоджують та фільтрують.

Визначення гліцирризину у промисловій продукції виконують наступним чином: 15 мл водного розчину 12-молібдофосфатної кислоти з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М вносять у електрохімічну комірку, додають 15 мл 0,01 М розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. На електроди (катод – торцевий графітовий електрод; анод – насичений каломельний) накладають напругу +0,1–+0,15 В та через 60 с фіксують величину “нульового” струму. Титрують попередньо приготовленим розчином титранту порціями по 0,2 мл. Величину сили дифузійного струму фіксують через 30 с після додавання титранту. Амперметричне титрування закінчують після встановлення постійного значення сили дифузійного струму. Точку еквівалентності визначають графічно за кривою титрування (рис. 3).

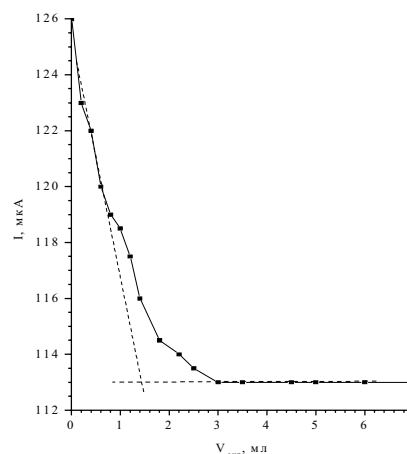


Рис. 3. Крива амперметричного титрування МФК катіонною часткою гліцирризин- Ba^{2+} у промисловій продукції: $V_{\text{МФК}}=5,0$ мл; $C_{\text{МФК}}=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН=5,0

Результати визначення вмісту гліцирризину в промисловій продукції «Сиропі від кашлю» методом амперметричного титрування наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Таблиця 2

Результати амперметричного визначення гліцирризину у екстрактах коріння солодки на різних аліквотних об'ємах МФК (n=7, P=0,95)

| Аліквотний об'єм МФК, мл | Вміст гліцирризину за НД, % | Тип екстракту | Знайдено гліцирризину, % | S _r |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------|----------------|
| 1,00 | 6,00–24,00 | Лужний | 14,45±0,15 | 0,01 |
| | | Нейтральний | 7,45±0,09 | 0,02 |
| 2,00 | 6,00–24,00 | Лужний | 14,52±0,17 | 0,01 |
| | | Нейтральний | 7,41±0,11 | 0,02 |
| 4,00 | 6,00–24,00 | Лужний | 14,57±0,18 | 0,01 |
| | | Нейтральний | 7,38±0,11 | 0,01 |

Амперометричне визначення гліцирризинової кислоти та її похідних в корінні солодки голої

Результати визначення гліцирризину методом амперометричного титрування у промисловій продукції (n=7, P=0,95)

| Досліджуваний зразок | Вміст гліцирризину за нормативною документацією, % | Знайдено гліцирризину, % | S _r |
|-------------------------------------|--|--------------------------|----------------|
| Сироп від кашлю "Ліки ведмедика Бо" | 6,00–24,00 | 16,72±0,43 | 0,03 |

бопідготовки та попереднього відокремлення заважаючих компонентів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Машанов В.И., Покровский А.А. Пряно-ароматические растения. – М: Агропромиздат, 1991. – 288 с.
2. Качественный и количественный анализ сырья и препаратов солодки / М.В. Егоров, В.А. Куркин, Г.Г. Запесочная, В.А. Быков // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2005. – № 1. – С.175-180.

Таблиця 4

Результати амперометричного визначення гліцирризину у промисловій продукції на різних аліквотних об'ємах МФК (n=7, P=0,95)

| Аліквотний об'єм МФК, мл | Вміст гліцирризину за НД, % | Знайдено гліцирризину, % | S _r |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------|
| 4,00 | 6,00–24,00 | 16,72±0,43 | 0,03 |
| 6,00 | 6,00–24,00 | 16,77±0,51 | 0,02 |
| 8,00 | 6,00–24,00 | 16,70±0,35 | 0,03 |

Перевірка правильності результатів визначення гліцирризину в промисловій продукції була виконана з використанням різних аліквотних об'ємів МФК (табл. 4). Розрахунок вмісту гліцирризину виконували на весь вихідний розчин сиропу.

Отримані експериментальні дані підтверджують правильність результатів амперометричного визначення вмісту гліцирризину в промисловій продукції та відсутність систематичної помилки.

Висновки

Таким чином, розроблена експресна та чутлива методика визначення гліцирризину в водних екстрактах сухого коріння солодки та промисловій продукції, в межах до 10^{-3} – 10^{-4} моль/л методом амперометричного титрування, яка дозволяє виконувати аналіз без складних етапів про-

3. Усовершенствование способов оценки качества корней и сиропа солодки / М.В. Гаврилин, С.П. Сенченко, А.М. Тамирян, А.В. Печенова // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С.147-150.

4. Толстиков Г.А., Горяев М.И. Глицирретовая кислота (химия и фармакология). – Алма-Ата: Наука, 1966. – 95 с.

5. Государственная фармакопея СССР X. – М.: Медицина. – 1968. – С.582-584.

6. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних сполук / В.І. Ткач, Н.І. Карандеева, Л.П. Циганок, А.Б. Вишнікін. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 184 с.

7. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотмістючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с.

Надійшла до редакції 28.05.2013