

1997-02-28

Study on the Electrochemical Behavior of Glycyrrhizic Acid

Chunming Wang

Yanrong Zhang

Hulin Li

Recommended Citation

Chunming Wang, Yanrong Zhang, Hulin Li. Study on the Electrochemical Behavior of Glycyrrhizic Acid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997, 3(1): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.3098

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss1/9>

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.

甘草酸的电化学反应行为研究

王春明 张延荣 力虎林*

(兰州大学化学系 兰州 730000)

摘要 用循环伏安法、单扫描示波极谱法研究了甘草酸(glycyrrhizic, GA)在汞电极上的电化学反应行为及反应机理。证明甘草酸在pH=4~12的缓冲溶液($H_3BO_3+H_3PO_4+$ 乙酸+NaOH)中有吸附峰,且示波极谱导数峰值与甘草酸浓度在 $8.3 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内成正比,使用悬汞电极(HMDE)线性扫描伏安法可使检测下限达 $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。根据实验结果首次提出了甘草酸在汞电极上的反应机理。该机理同时被紫外光谱证明,得到合理解释。

关键词 甘草酸,电化学反应

甘草酸是药用植物甘草的有效成份,由于其具有明确的解毒、调节人体免疫功能的作用而被广泛应用于中草药复方。甘草酸的解毒机制与其氧化还原性能和在人体内的代谢性能密切相关。目前所见关于甘草酸的研究及分析方法主要有分光光度法^[1],薄层色谱-紫外分光光度法^[2],极谱滴定法^[3]和极谱法^[4]等。关于甘草酸电化学反应机理的研究尚属少见^[5]。本文应用循环伏安法、示波极谱法和紫外分光光度法深入研究了甘草酸在pH=4~12介质条件下的极谱性质及其在汞电极上的吸附特性,对甘草酸的电化学反应机理进行了研究和讨论。

1 实验部分

1.1 仪器

BAS-100B 生物电化学系统, BAS-CV-27B 循环伏安仪(美国), RW-11T X-Y 函数记录仪(日本), M 303 静汞电极系统(美国), JP₃-1 示波极谱仪(山东)等。

1.2 试剂

甘草酸(经HPLC varian 5000型分析,纯度为99.990%)。准确称取0.1000g纯品,用10mL无水乙醇溶解,用水稀释至100mL,浓度为1mg/mL,此溶液每星期重配一次,并于冰箱低温保存。

支持电解质(同时做缓冲溶液)为0.05mol/L H_3PO_4 +0.05mol/L 冰乙酸+0.05mol/L H_3BO_3 +0.2mol/L NaOH。

所有试剂均为分析纯,二次蒸馏水配制。电化学实验前以高纯氮气除氧30min。

2 结果和讨论

2.1 甘草酸的循环伏安行为

图1给出了GA在不同pH条件下的循环伏安图。在pH=4.64的酸性介质中,GA的还原

本文1996-03-18收到,1996-09-11收到修改稿

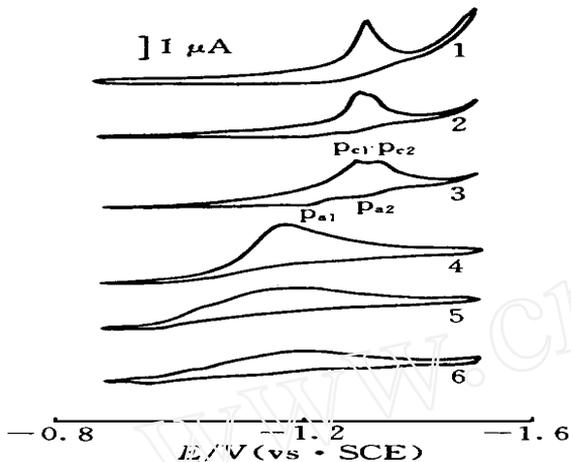


图 1 GA 的循环伏安图

$C_{GA} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 扫描速度 300 mV/s
 曲线 1~ 6 pH = 4.64, 4.90, 5.00, 6.00, 10.90, 11.80

Fig 1 Cyclic voltammograms of GA

峰是一个单峰, 但随 pH 升高, 其还原电流裂变为如图 1 所示 P_{c1} 、 P_{c2} 两个峰 pH 增加时 P_{c1} 、 P_{c2} 均正移。其中 P_{c1} 由 -1.40 V (pH 4.64) 正移到 -1.05 V (pH 11.80), 而 P_{c2} 随 P_{c1} 正向移动的同时却相对于 P_{c1} 缓慢负移。另外 pH 增加时, i_{pc1} 减小, i_{pc2} 先增大后减小 (pH 8 以后), 在 pH = 6~ 8 的缓冲液中, $\Delta E_{1/2, pc2} > \Delta E_{1/2, pc1}$, 且 $i_{pc1} < i_{pc2}$, 两峰峰电位相差很小, 分裂不很明显。在酸性及 pH = 4~ 12 的介质中, 可分别观察到 P_{c1} 、 P_{c2} 相对应的氧化峰, P_{a1} 、 P_{a2} 。实验现象的解释详见 2.3。

2.2 pH 对 $E_{1/2, pc1}$ 的影响

甘草酸反应体系的 $E_{1/2, pc1}$ 与 pH 关系示于图 2。在 pH = 4~ 8 及 pH = 8~ 12 的缓冲液中, 通过最小二乘法, 得 $E_{1/2, pc1}$ 与 pH 的关系分别为 $E_{1/2, pc1} = -1.77 + 0.064 \text{ pH}$ (pH = 4~ 8) 及 $E_{1/2, pc1} = -1.33 + 0.013 \text{ pH}$ (pH = 8~ 12)。其 $E_{1/2, pc1} \sim \text{pH}$ 图有两个转折点 S_1 、 S_2 , 分别与甘草酸的三级离解常数有关。三个不同的折线段分别代表甘草酸在水溶液的三种不同存在形式^[6]。

2.3 反应机理

甘草酸结构式如图 3 所示:

它是一个三元有机弱酸, 但如其羧基质子作为电活性物质考虑, 却不能解释还原峰电位随溶液 pH 值升高而剧烈正向移动的实验事实。除此而外, 分子中尚余的电活性部位只能是烯酮基。为此用紫外分子吸收光谱法研究了恒电位电解前后甘草酸的水溶液, 所得 UV 图如图 4

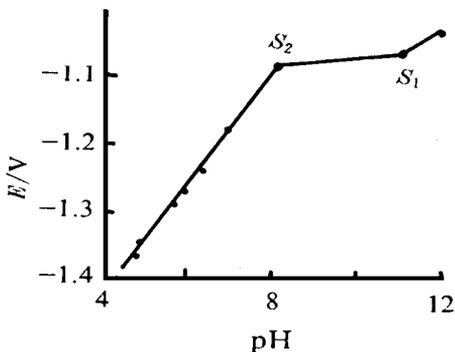


图 2 甘草酸反应体系的 $E_{1/2, pc1} \sim \text{pH}$ 关系图

$C_{GA} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 扫描速度 300 mV/s

Fig 2 Relationship between pH and $E_{1/2, pc1}$

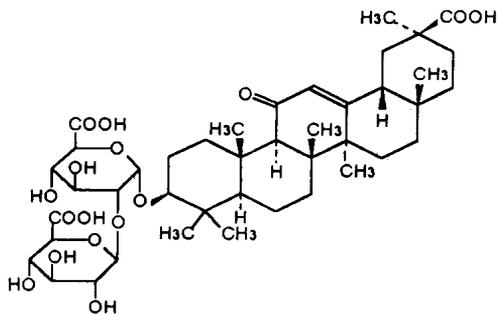
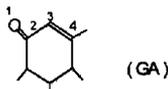


图 3 甘草酸的结构式

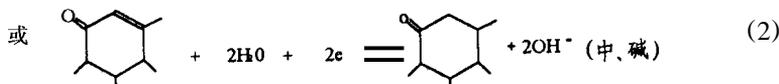
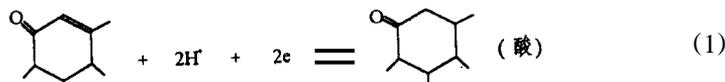
Fig 3 Structural formula of GA

所示 图中位于 256 nm 的最大吸收显然是共轭体系烯酮基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致(理论计算在 240 nm 以后), 而 215 nm 的肩峰为三个酸官能团中的酮基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁(理论计算为 212 nm). 电解后, 256 nm 的吸收下降, 而 215 nm 的吸收加强(如曲线 2 所示). 证明共轭系统被电极反应所破坏, 分子中酮基的吸收加强, 从而说明甘草酸的反应部位是分子内烯酮基

为便于讨论, 我们将图 3 所示的甘草酸分子简写为如下形式



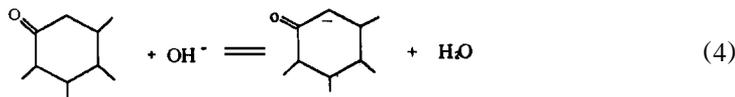
由于此 1, 4 共轭体系的酮羰基和两个烃基结合, 从而增加了羰基 α 碳原子的电负性, 电极反应易发生于 3, 4 位上, 即



由图 1 可知, P_{C1} 随溶液 pH 值增加剧烈正移, 且 P_{C2} 伴随 P_{C1} 同向移动 根据电极反应的能斯特方程

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^0}{[\text{Red}]^0} \quad (3)$$

当电极反应的产物在电极表面的浓度 $[\text{Red}]^0$ 迅速变小时, 可造成电位 E 正移 另从反应式(1)、(2)可知 电极反应产物为饱和酮, 其羰基旁 α 活泼氢在碱的作用下, 易失去氢形成负碳离子



其反应的平衡常数为:

$$K = \frac{x[\text{H}_2\text{O}]}{(c-x)[\text{OH}^-]} \quad (5)$$

其中 c, x 分别为反应物及生成产物的浓度 由式(5)可推知

$$x = \frac{c}{1 + K^{-1}[\text{OH}^-]^{-1}} \quad (6)$$

由式(6)知: 随 pH 升高, 其电极反应产物的浓度 $[\text{Red}]^0$ 由于后续化学反应的消耗而迅速降低, 使 $E_{P_{C1}}$ 正移

P_{C2} 随 P_{C1} 同向移动的同时, 随 pH 增加而相对于 P_{C1} 缓慢负移 ($-20 \text{ mV}/\text{pH}$), 一方面说明 P_{C2} 是 P_{C1} 电极反应产物的进一步反应所致, 另一方面说明产生 P_{C2} 的还原过程有质子转移, 用半峰宽法 $\Delta E_{p, 1/2} = 62.5/\alpha n_a \text{ mV}$ (25°C) 算得 P_{C2} 对应电子转移数为 1, P_{C2} 与 P_{A2} 为同一电对, 且可逆性较好, 因而对应于 P_{C2} 的电极反应为

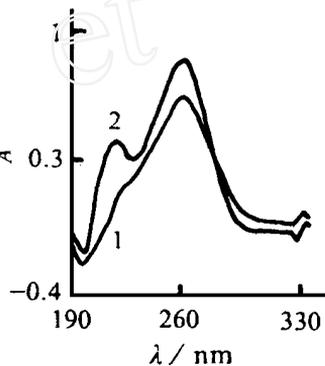
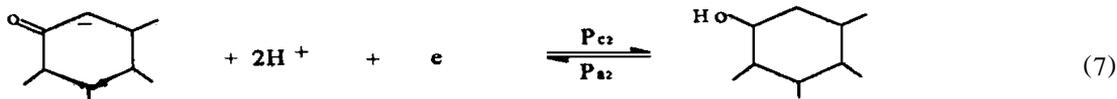
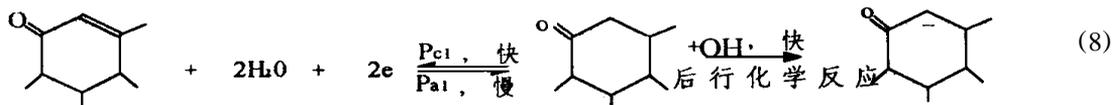


图 4 电解前后甘草酸水溶液 UV 光谱图
溶液组成: 1 mL (1mg/mL) GA + 7 mL (pH = 4.8) 缓冲液, 用二次水定容至 10.0 mL
1 未电解; 2 大面积汞池于 -1.40 V 电解 1 h

Fig 4 Ultra-violet absorption spectra of GA: 1) for unelectrolyzed GA and 2) for electrolyzed GA at -1.4 V



对于 Pa₁ 而言, 快速伏安法证明其与 Pc₁ 构成一氧化还原电对 (如图 5 所示). 用半峰宽求得 Pc₁ 对应的电子转移数 $n = 2$, 但可逆性不好 ($\Delta E_p = E_{pc1} - E_{pa1} = 80 \text{ mV}$, $i_{pc1}/i_{pa1} > 30$) 其对应的电极反应为



上述机理与实验事实一致

3 分析应用

3.1 缓冲溶液的组成和浓度的影响

试验了几种不同的缓冲溶液, 证明 GA 伏安行为只受 pH 值的影响, 而与构成缓冲溶液的物质种类关系不大. 由于 Britton-Robinson 缓冲体系 ($\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{乙酸} - \text{NaOH}$) 有较宽的 pH 可调范围, 因而本实验选用该缓冲体系兼作支持电解质. 经实验表明, 最适宜的缓冲溶液总浓度为 0.14 mol/L .

3.2 pH 对峰电流的影响

在 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 的缓冲溶液中, $i_{pc1} + i_{pc2}$ 最为灵敏, 且峰形也好, 因此选用 $\text{pH} = 4.80$ 作为测定工作曲线的 pH 值.

3.3 吸附电位和吸附时间的选择

由温度实验得到 i_{pc1} 的温度系数为 $-0.6\% / ^\circ\text{C}$, 证明 GA 在汞电极上有吸附. 最大吸附发生于汞电极的零电荷电位 (-0.55 V) 与 GA 的还原电位 (-1.40 V) 之间, 在 $-0.80 \sim -0.09 \text{ V}$ 之间为最大, -0.95 V 后开始脱附, 证明其吸附有共价性质, 属化学吸附. 同时实验还证明, 以 -0.95 V 为吸附电位时, 吸附时间 $t = 2.5 \text{ min}$ 可达饱和吸附.

3.4 分析应用

采用吸附溶出的实验方法绘制工作曲线, 其重现性及线性很不理想, 故改用在 JP3-1 示波极谱仪上进行工作曲线的测定. 每次都取第一周扫描电流为测量值. 结果表明, 在 $\text{pH} = 4.80$ 的缓冲介质中 i_p 与 C_{GA} 在 $8.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 之间成线性, $i_p (\mu\text{A}) = -0.07 + 6.68 C_{\text{GA}} (\text{mmol/L})$, 相关系数为 0.994 .

应用本法测定甘草酸粗品, 结果如下:

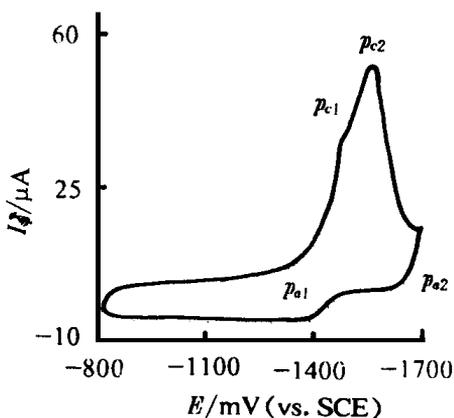


图 5 GA 的快速循环伏安图
 $C_{\text{GA}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 扫描速度 30 V/s , $\text{pH} = 4.80$

Fig 5 Cyclic voltammogram of GA with fast scan

表 1 甘草酸测定结果

Tab 1 Detem ination results of GA

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
结果(%)	69.4	65.2	69.4	69.4	65.2	68.6	68.6	67.7	69.4
平均含量(%)					68.1				
标准偏差					0.06				
HPLC 结果(%)					67.5				

致谢 兰州大学分析测试中心左伟工程师为本研究提供了甘草酸粗品样,特此致谢

Study on the Electrochemical Behavior of Glycyrrhizic Acid

Wang Chuming Zhang Yanrong Li Hulin

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract The electrochemical response characteristics of glycyrrhizic acid (GA) on the mercury electrode are described. In Britton-Robinson buffer, the cyclic voltammograms exhibit two reduction peaks at a potential range of -0.80~ -1.60 V. The peak potentials and currents change significantly when solution pH changes. By means of ultraviolet absorption method, it is proved that the reduction position of GA molecular is ketenes radical. The peak potentials move positively with increasing pH demonstrate that the primary electrode reaction is accompanied by a coupled chemical reaction. The electrode reaction process is a typical example of ECE mechanism. Some effects of various parameters on adsorptive stripping voltammetry were also estimated. The proposed method has been applied to analysis practice examples.

Key words Glycyrrhizic acid, Electrochemical behavior

References

- 1 Stabrowska E. Comparison of methods for detemining glycyrrhizic acid in a dried Glycyrrhiza extract. *Fam. Pol.*, 1974, 30(10): 941
- 2 Yakubova M R et al, UV spectroscopic detemination of glycyrrhizic acid in Glycyrrhiza glabra. *Khim. Priro. Soedin.*, 1977 (6): 802
- 3 Mahran G H et al, Isolation, identification and estimation of glycyrrhizin from Glycyrrhiza glabra L. growing in Egypt. *Bull. Fac. Pharm., Cairo Univ.*, 1973, 12(1): 71
- 4 宋宏春, 王伟, 交流示波极谱法测定甘草浸膏中甘草酸的含量, *药物分析杂志*, 1987, (2): 108
- 5 分析化学进展编委会. *分析化学进展*. 南京: 南京大学出版社, 1994: 593
- 6 Philip H, Rieger. *Electrochemistry*. Englewood Cliffl: Prentice-hall, Inc., 1986: 30