

折光率法快速测定松节油主要成分的含量

徐 徐, 王琳琳, 陈小鹏*, 周慧芬, 覃颖素

(广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘 要:采用 WAY 型阿贝折光仪、在恒温 30 ° 下对 α -蒎烯- β -蒎烯二元体系的折光率进行测定, 作出折光率与 α -蒎烯质量百分含量的标准曲线图, 检验其准确度相对误差小于 2.54 %。分别用气相色谱法和折光率法对试样进行定量分析, 结果表明气相色谱分析法的相对误差小于 1.61 %, 折光率法的相对误差小于 4.21 %。

关键词:蒎烯; 折光率; 定量分析

中图分类号: TQ 91; O 657.99

文献标识码: A

文章编号: 0367-6358(2008)11-660-03

Refractometric Determination of the Content of Turpentine

XU Xu, WANG Lin-lin, CHEN Xiao-peng*, ZHOU Hui-fen, QIN Ying-su

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Guangxi Nanning 530004, China)

Abstract: The refractive index of the binary system of α -pinene- β -pinene was determined with a WAY-Abbe refractometer at constant temperature of 30 °. The relative error of the results on the standard curve was below 2.54 %. Gas chromatography and refractive index methods were used to examined the sample separately, and was found that the relative error of the former was less than 1.61 %, and that of the latter was less than 4.21 %.

Key words: pinene; refractive index; quantitative analysis

松节油是一种丰富的可再生资源,其主要成分是 α -蒎烯和 β -蒎烯^[1,2],二者被广泛应用于合成香料及开发其他高附加值的精细化学品^[3]。由于松节油中的成分有较高的利用价值,因此如何准确快速地测定 α 、 β -蒎烯含量在工业生产中十分重要。松节油组分含量较为常见的分析方法是气相色谱法^[4,5],但其分析时间长,成本高。本课题组采用折光率法测定松节油中主要成分的含量,通过与气相色谱法测定结果的比较,表明折光率法操作简单、快捷、成本低、完全能满足工业生产中的检测要求^[6]。

1 实验

1.1 仪器和试剂

仪器:WAY 型阿贝折光仪(上海精密科学仪器有限公司);AB135-S 型分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司);CP-3380 型气相色谱仪(美国 Varian 公司);DB-5 弹性石英毛细管色谱柱,规格为 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m(美国 J & M 公司)。

试剂: α -蒎烯(美国 Fluka 公司), β -蒎烯(美国 Fluka 公司)均为色谱纯。

1.2 实验方法

1.2.1 标准曲线的绘制

将阿贝折光仪与超级恒温水浴槽连接好,使折光仪棱镜周围通以 30 ° 的恒温水流。在 α -蒎烯- β -蒎烯二元体系下,分别用分析天平精确称取不同质

收稿日期:2007-07-06;修回日期:2008-07-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30560119);广西研究生教育创新计划项目(2006105930817M30);广西青年基金资助项目(0640001);广西自然科学基金资助项目(0575003)

作者简介:徐 徐(1983~),女,江苏徐州人,硕士生,主要从事林产化工的研究;*联系人:E-mail:lilm@gxu.edu.cn。

量的 α -蒎烯和 β -蒎烯,混合配制不同浓度的样品。在 30 ℃ 下测定各样品的折光率,每种样品平行测定三次取其平均值。以 α -蒎烯的质量百分含量为横坐标、体系的折光率为纵坐标,绘制标准曲线。

1.2.2 α -蒎烯含量的测定

在 α -蒎烯- β -蒎烯二元体系下,分别配制三种不同浓度的样品,在 30 ℃ 下测定其折光率,每种样品平行测定三次取其平均值。在标准曲线上查得相应 α -蒎烯的含量,并与气相色谱分析结果进行比较。

1.2.3 气相色谱分析法

根据文献介绍^[7,8],DB-5 毛细管柱对松节油体系有很好的分离效果,为使其出峰速度快、数据重现性较好,经对柱温、汽化室温度、检测器温度、分流流量、尾吹流量、氢气流量、载气流量、程序升温及进样量等色谱条件进行了筛选,确定柱温为一阶程序升温:50 ℃ $\xrightarrow{2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 120 ℃,载气(N₂)流量为 48.0 mL/min,空气流量为 300 mL/min,氢气流量为 32 mL/min,分流比为 50:1,尾吹流量为 24 mL/min,进样量为 0.1 μL ,检测器和进样器的温度均为 250 ℃(见图 1)。

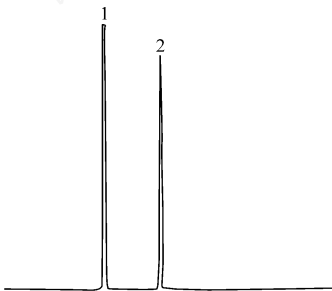


图 1 气相色谱图
1. α -蒎烯;2. β -蒎烯

2 结果与讨论

2.1 α -蒎烯- β -蒎烯二元体系的折光率标准曲线

以 α -蒎烯的质量分数为横坐标、体系的折光率为纵坐标绘制出折光率标准曲线(见图2),并对其

进行线性回归得方程为: $n^{30} = 1.4732 - 0.0001W_t$,线性相关系数(r^2)为 0.9948,式中: n^{30} 表示 30 ℃ 时的折光率, W_t 表示 α -蒎烯的质量分数(wt%)。对 20 ℃ 的折光率可由下式换算: $n^{20} = n^t + 0.00045(t - 20)$,式中: n^t -试样在 t ℃ 时的折光率, n^{20} -试样在 20 ℃ 时的折光率, t -测定时的温度(℃),0.00045-每差 1 ℃ 时松节油折射率的校正数^[9]。

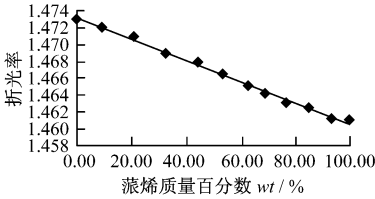


图 2 α -蒎烯- β -蒎烯体系折光率标准曲线图

2.2 准确度的测定

在 α -蒎烯- β -蒎烯体系下,分别配制三个不同浓度的样品,用折光率法测定 α -蒎烯的含量,每个样品平行测定 5 次,结果见表 1,由此可见被测定样品的相对误差均小于 2.54 %。

表 1 准确度实验结果

α -蒎烯实际百分含量 / wt %	α -蒎烯测得平均值 / wt %	相对误差/ %
5.15	5.02	- 2.52
30.44	31.21	2.53
60.38	61.20	1.36

2.3 与气相色谱法测定结果的比较

在 α -蒎烯- β -蒎烯体系下,配制三个不同浓度的样品,用气相色谱法和折光率法分别测定 α -蒎烯的含量,每个样品平行测定 5 次,结果见表 2,由此可见气相色谱法测定结果的相对误差小于 1.61 %,折光率法测定结果的相对误差则小于 4.21 %,两种方法测定的精密度稍有差别,但折光率法更为方便快捷,可以满足日常工业生产的需要。

表 2 两种测定方法的结果比较

折光率法			气相色谱法		
α -蒎烯实际质量分数 / wt %	α -蒎烯测得平均值 / wt %	相对误差/ %	α -蒎烯实际质量分数 / wt %	α -蒎烯测得平均值 / wt %	相对误差/ %
52.40	50.20	4.20	52.40	50.20	1.60
65.85	64.96	1.34	65.85	64.96	1.04
45.24	46.85	- 3.55	45.24	46.85	- 1.58

3 结论

3.1 α -蒎烯- β -蒎烯二元体系的折光率与 α -蒎烯质量分数回归方程为: $n^{30} = 1.4732 - 0.0001W_t$,

线性相关系数(r^2)为 0.9948,检验准确度相对误差小于 2.54 %。

(下转第 656 页)

在优化条件下,分别对野生芥菜和养殖芥菜的
五种营养成分进行了分离检测,测定结果见表 2。
由表可知,野生芥菜中蔗糖的含量明显高于养殖芥
菜,这也是野生芥菜比养殖芥菜更为甘甜可口的原
因之一。另外,野生芥菜中含有一定量的甘露醇,而
养殖芥菜中未检测到该组分。

表 2 实际样品的测定结果/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$		
组分	养殖芥菜	野生芥菜
酷胺	未检出	未检出
精氨酸	0.70	0.43
蔗糖	3.41	86.5
山梨醇	3.03	0.26
甘露醇	未检出	0.59

同时为了评估该法的精密度和准确性,以养殖
芥菜进行了回收率试验,三次测得的回收率在 99 %
与 105 %之间,结果如表 3 所示。

表 3 五组分回收率的测定结果					
化合物	原来含量 $/ \times 10^{-5}$ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	加入 $/ \times 10^{-5}$ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	Found $/ \times 10^{-5}$ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	Recovery $/ \%$	RSD $/ \%$
酷胺	未检				
精氨酸	1.40	5.00	6.24	97.6	0.63
蔗糖	0.34	5.00	5.35	100.1	2.50
山梨醇	0.86	5.00	5.75	98.1	0.87
甘露醇	未检				

(上接第 661 页)

3.2 分别用气相色谱法和折光率法对试样进行定
量分析,气相色谱分析法的相对误差小于1.61 %,折
光率法的相对误差小于 4.21 %。

参考文献:

[1] 王宗德,宋湛谦.松节油合成香料的研究现状(一)[J].
精细与专用化学品,2003,(12):3-5.
[2] 赵振东,刘先章.松节油的精细化学利用()——国内
外现状及发展动向[J].林产化工通讯,2002,36(2):
37-42.
[3] Kolicheski M B, Cocco L C, Mitchell D A, *et al.*
Synthesis of myrcene by pyrolysis of β pinene:Analysis
of decomposition reactions[J]. Journal of Analytical
and Applied Pyrolysis,2007,80(1):92-100.
[4] Worlstad R E, Jennings W G. Chromatostrip

3 结论

上述实验结果表明,毛细管电泳电化学检测
(CE-ED)方法简单可靠,可以应用于芥菜中部分营
养成分的分析测定,对于芥菜资源的开发与利用具
有一定的辅助作用。

参考文献:

[1] 黄雪梅,蔡军.芥菜的生物学特征及其开发利用[J].食
品与药用,2005,7(7):66.
[2] 谢宗万主编.全国中草药汇编[M].北京,人民卫生出
版社,1990,2.
[3] 郭华,侯冬岩,回瑞华等.芥菜挥发性化学成分的分析
[J].食品科学,2008,29(01):254-256.
[4] 李玉庆,张小平,程爱国.精氨酸的免疫调理作用[J].
中国煤炭工业医学杂志,2007,10(2):121-122.
[5] 张丽娟,韦志明,韦少平.高效液相色谱法测定电解液
中的山梨醇及甘露醇[J].分析实验室,2007,10(10).
[6] 彭小勇,林琛.啤酒中的生物胺和多胺.啤酒科技[J],
2004,2.
[7] 李志军,吴永宁,薛长湖.生物胺与食品安全[J].食品
与发酵工业,2004,30(10):84-91.
[8] Chu Q C, Qu W Q, Peng Y Y, *et al.* Determination
of flavonoids in hippophae rhamnoides L. and its
phytopharmaceuticals by capillary electrophoresis with
electrochemical detection[J]. Chromatographia, 2003,
58(1/2):67.

isomerization of terpenes [J]. Journal of
Chromatography,1965,18:318-324.
[5] Allahverdiev A I, Irandoust S, Andersson M.
Chromatographic separation of α pinene isomerization
products[J]. Journal of Chromatography A,1999,848
(1-2):297-303.
[6] 杜淑霞,李 晔.折光率法快速测定 N,N-二甲基甲酰胺
中水分的含量[J].化学世界,2004,45(7):357-358.
[7] 段文贵.松节油催化加氢反应反应的研究进展[J].化
学世界,2003,44(5):274-276.
[8] 王琳琳,陈小鹏,祝远娇,等.对盖烷饱和和蒸汽压的测定
与关联[J].化学世界,2005,46(1):3-5.
[9] 南京林产工业学院主编.林产化学工业手册(上册)
[M].北京:中国林业出版社,1980:430-431.