

生物碱的安培滴定

II. 颠茄与曼陀罗中总生物碱的含量测定

徐礼燊 周同惠

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

提要 利用前报^[1]的方法, 测定颠茄和曼陀罗中生物碱含量, 并与药典法^[3]比较, 结果一致。本法相对平均偏差低于2%。

在前报^[1]中曾用硅钨酸为试剂进行了黄连生物碱的安培滴定。本文报导将此法用于颠茄与曼陀罗中生物碱的含量测定, 自生药中提取生物碱则参照文献^[2]中用缓冲液提取的方法, 然后净化、滴定, 并与药典法进行比较, 结果相符。

仪器与药品

1. 硫酸阿托品 (B. P. 规格)。
2. K_2SO_4 (G. R., 北京化学试剂研究所)。
3. 硅钨酸标准溶液(配制与标定见前报^[1])。
4. 仪器装置(见前报^[1])。

实验方法与结果

(一) 颠茄中生物碱的含量测定

1. 测定方法 首先试验了硫酸阿托品在 K_2SO_4 支持电解质中的极谱性质, 发现并不产生还原波, 但硅钨酸可在 -0.3 — 0.4 伏范围出现一个较平坦的波形, 遂选择 -0.4 伏(对饱和甘汞电极)进行安培滴定, 即取一定量纯品或样品溶液置于 Heyrovský 型电解池中, 加入适量硫酸钾使其浓度为 $0.2M$, 总体积为 15 或 20 毫升, 通入惰性气体去氧后, 将滴汞电极与盐桥(与饱和甘汞电极相通)没入电解池中, 从微量滴定管滴入硅钨酸标准溶液, 通气搅匀并测量其电流变化, 由所耗去试剂体积对测量得电流作图确定终点。

2. 标准曲线 吸取硫酸阿托品标准溶液含不同量生物碱分别加入 7.5 毫升 $0.4M$ K_2SO_4 , 加蒸馏水释为 15 毫升, 在 -0.4 伏外加电位, 灵敏度为 $1/3$ ($R_1:R_2 = 2000:1000$) (见前报装置图), 用硅钨酸标准溶液滴定, 结果如表 1。

3. 颠茄中总碱的提取及其含量测定

(1) 纯碱回收率: 量取不同量的硫酸阿托品溶液, 分别加水到 20 毫升, 加 2 毫升浓 NH_4OH 碱化, 以 $CHCl_3$ 摇四次 ($15, 10, 10, 10$ 毫升), 收集 $CHCl_3$ 于小三角瓶中, 蒸去

表 1 硫酸阿托品与硅钨酸形成沉淀的关系

	硫酸阿托品量, 毫克	硅钨酸耗量, 毫升	硅钨酸浓度, M	硅钨酸与生物碱比例关系
1	7.74	0.68	7.84×10^{-3}	1 : 2.09
2	13.83	1.22	7.84×10^{-3}	1 : 2.08
3	4.59	0.40	7.84×10^{-3}	1 : 2.10
4	15.20	1.36	8.05×10^{-3}	1 : 2.00
5	22.80	2.04	8.05×10^{-3}	1 : 2.00
6	30.40	2.64	8.05×10^{-3}	1 : 2.06

CHCl_3 , 加入 10 毫升 0.1N 硫酸溶解, 并以少量稀酸洗净三角瓶, 合并于电解池中, 用 20% NaOH 中和后, 加入适量 K_2SO_4 , 用标准硅钨酸溶液滴定, 算得回收率如表 2.

表 2 硫酸阿托品的回收试验

纯碱称取量 毫克	硅钨酸耗量 毫升	硅钨酸浓度 毫克纯碱/毫升	算得纯碱量 毫克	百分回收率
10.64	0.85, 0.84	12.44	10.57, 10.45	99.3, 98.2
13.18	1.05, 1.04	12.44	13.06, 12.94	99.1, 98.2
15.20	1.34	11.29	15.13	99.5
22.80	2.00, 2.03, 1.98	11.29	22.58, 22.92, 22.35	99.2*
30.40	2.62	11.29	29.58	97.3

* 为三次平均值.

(2) 生药的提取与测定: 准确称取颠茄生药粉末样品(80 筛孔)2—4 克, 于 50 毫升碘瓶中, 加入 50 毫升 pH 2.6 缓冲液(Na_2HPO_4 -柠檬酸), 振摇几分钟后放置半小时, 用垂熔漏斗 G4 过滤, 取出 25.0 毫升滤液, 加浓 NH_4OH 碱化后以 CHCl_3 摇 4 次 (15, 10, 10, 10 毫升), 蒸去氯仿, 按上法滴定, 并与药典法^[3]比较结果如表 3.

表 3 颠茄中总碱的测定

样品称取量 克	滴定时样品重量, 克	硅钨酸耗量 毫升*	算得样品含量 毫克	百分含量	用药典法测定 百分含量
1.998	0.999	0.34	3.876	0.389	0.38
4.013	2.006	0.67	7.638	0.381	0.39
3.000	1.500	0.52	5.928	0.395	0.38
2.000	1.000	0.33	3.762	0.376	
1.996	0.998	0.33	3.762	0.377	
平均				0.384 ± 0.007	0.383 ± 0.004

* 每毫升硅钨酸相当于 11.40 毫克硫酸阿托品.

(二) 曼陀罗中生物碱含量测定

称取一定量曼陀罗样品, 按颠茄测定方法进行提取与测定, 并与药典法比较, 结果如表 4、表 5.

表 4 安培法測定結果

	样品称取量 克	加入缓冲液 毫升数	取出浸泡液 毫升数	硅钨酸耗量* 毫升	百分含量
1	2.009	25.0	12.5	0.33	0.38
2	2.007	25.0	12.5	0.33	0.38
3	4.000	40.0	20.0	0.70	0.40
4	2.995	40.0	20.0	0.49	0.38
平 均					0.385±0.008

* 每毫升硅钨酸相当于 11.40 毫克硫酸阿托品。

表 5 药典法測定結果

	样品称取量, 克	百分含量
1	9.998	0.37
2	10.007	0.37
3	9.045	0.38
平 均		0.373±0.004

討 論

1. 硅钨酸与阿托品的沉淀組成, 在中性溶液中是 1 克分子硅钨酸与 4 克分子的阿托品起反应, 硫酸阿托品分子式为 $(C_{17}H_{23}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, 故实为 1:2 关系; 与文献^[4]报导在酸性介质中所成的沉淀比例关系一致。

2. 用缓冲溶液提取生药测得結果与药典法結果一致, 但本法簡便, 省时, 可适用于常规分析。

3. 用缓冲液提取颠茄生药时, 試驗了浸泡時間 (0.5, 2, 3, 5, 24 小时) 与提取效果的关系, 結果表明浸泡半小时已足够将生药中生物碱完全提出。

4. 生药中生物碱含量較低时, 样品称取量应适当增加, 但样品量加大时, 必須相应地增加缓冲液的用量。

5. 根据硫酸阿托品回收率試驗表明, 生物碱含量在 30 毫克以内者, 回收率均在 97% 以上, 30 毫克以上消耗硅钨酸溶液体积过大也不适宜, 当然也可配制更浓溶液, 但并无优越之处。因而每次滴定, 含碱量以不超过 30 毫克为宜。本法相对平均偏差小于 2%, 測定的結果与药典法^[3]一致。

参 考 文 献

- [1] 徐礼榮、周同惠: 生物碱的安培滴定 I. 黄连中生物碱含量測定, 药学报, 1965, 12, 171.
 [2] Башилова, В. М. и др.: Аптечное дело, 1962, 11 (4), 29.
 [3] 中华人民共和国药典, 1953 年版。
 [4] 小川忠彦: 日本化学会志, 1956, 77, 540.

AMPEROMETRIC TITRATION OF ALKALOIDS

II. DETERMINATION OF *ATROPA BELLADONNA* AND *DATURA STRAMONIUM* ALKALOIDS

XU LI-XIN AND ZHOU TONG-HUI

(*Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences*)

ABSTRACT

We have reported^[1] the amperometric titration of *Coptis* alkaloids with silicotungstic acid.

In this paper, this method has been applied to the determination of *Atropa belladonna* and *Datura stramonium* alkaloids; the results agreed well with those by the pharmacopoeial methods.

The average deviation is less than 2%.