

紫外光谱测定葡萄糖两相水解液中 5-羟甲基糠醛的新方法

杨 柳, 刘玉环, 阮榕生, 王允圃, 马金立, 刘士涛, 张锦胜, 万益琴, 彭 红

(南昌大学生物质转化教育部工程研究中心, 食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘要: 采用紫外光谱法快速测定了葡萄糖两相水解液中的5-羟甲基糠醛(5-HMF)的摩尔浓度, 实验表明: 以5-HMF为标准品, 蒸馏水替代葡萄糖的水-二甲基亚砜两相溶液为空白, 在284 nm波长处对其中的5-HMF进行了定量分析。测定结果表明, 溶液中的5-HMF摩尔浓度在0~0.10 mmol/L范围内与其吸光度值呈现良好的线性关系, 并且重现性良好。该方法在抗干扰性实验、精密度实验、回收率实验、稳定性实验和检出限方面均有满意表现, 适于快速、准确地测定5-HMF摩尔浓度。

关键词: 葡萄糖两相水解液; 5-羟甲基糠醛(5-HMF); 紫外光谱法

中图分类号: TS236.3; O657.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0092-04

Novel method for determination of 5-hydroxymethylfurfural in glucose biphasic hydrolyzate by UV spectroscopy

YANG Liu, LIU Yu-huan, RUAN Rong-sheng, WANG Yun-pu, MA Jin-li, LIU Shi-tao,
ZHANG Jin-sheng, WAN Yi-qin, PENG Hong

(Engineering Research Center for Biomass Conversion, MOE, State Key Laboratory of
Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The concentration of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) in glucose biphasic hydrolysate is rapidly determined by UV spectroscopy. With 5-HMF as the standard sample and the distilled water as the controlling blank instead of water-dimethylsulfoxide (DMSO) biphasic solution, the absorbance of 5-HMF at 284 nm is analyzed. The results show that a favorable linear relationship between the absorbance and the concentration of 5-HMF can be obtained with good reproducibility when the concentration of 5-HMF is within the range of 0-0.10 mmol/L. This method is suitable for rapid and accurate determination of 5-HMF.

Key words: glucose biphasic hydrolysate; 5-hydroxymethylfurfural(5-HMF); UV spectroscopy

目前, 石油化石燃料面临枯竭, 全球变暖趋势日益严峻。因此, 催化转化生物质原料制备高附加值的化学品已得到较多探索^[1]。在众多生物燃料资源中, 5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种十分关键的具有多样化功能的平台化合物, 已经受到生物燃料化学领域和石油化工领域的广泛关注^[2]。目前, 5-HMF的制备主要通过生物质水解实现, 自然界中的生物质原料数量巨大并且价格低廉。其中, 葡萄糖作为糖类单体化合物, 它的选择性转化必将成为生物质转化的重要方面^[3]。传统方法中糖类脱水除生成5-HMF外, 反应过程中还容易发生聚合, 产生可溶性聚合物和不溶性的腐黑物^[4-5]等副产物, 大大影响5-HMF的产率^[6], 与传统的单一反应介质^[7]相比较两相法^[8-9]制备5-HMF提高了糖转化反应的选择性, 有效抑制腐黑物的生成, 有利于产物

的分离^[10]。尤其是有机相, 对于提高5-HMF的产率有明显的作用^[11]。因此, 建立适用于快速准确测定葡萄糖及生物质两相体系中的5-HMF的分析方法具有极其重要的意义。

采用现代仪器手段的5-HMF分析方法主要有: 紫外分光光度法^[12]、高效液相色谱法^[13]、气相色谱-质谱联用法^[14]、液相色谱-质谱联用法^[15]。其中, 高效液相色谱法虽然应用较为广泛, 但其成本高, 较费时, 效率低^[16]。基于经济实用性与快速准确性的考虑, 笔者采用紫外光谱法测定葡萄糖两相水解液中的5-HMF。采用微量移液器直接从反应结束后的两相体系中取样, 蒸馏水稀释一定倍数后用紫外光谱法测定5-HMF的摩尔浓度, 并且首次在葡萄糖的二甲基亚砜-水两相体系条件下测定5-HMF的摩尔浓度。实验结果表明, 本方法快速简

收稿日期: 2011-08-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(30960304); 国家林业局948项目(2010-4-09); 江西省国际合作项目(2010EHB03200); 科技部国际合作项目(2010DFB30850); 江西省自然科学基金项(2008GZHH0047); 江西省科技厅产业化关键技术攻关项目(2007BN12100)

作者简介: 杨柳(1985-), 女, 硕士生, yangliu-1110@163.com; 刘玉环(1963-), 男, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为生物质转化利用, 通信联系人, liuyuhuan@ncu.edu.cn。

便,结果准确。

1 实验材料和方法

1.1 仪器与试剂

Labtech UV9100 紫外分光光度计,北京莱伯泰科仪器有限公司;二甲基亚砜,分析纯,天津大茂化学试剂厂;葡萄糖,分析纯,天津大茂化学试剂厂;5-羟甲基糠醛,美国 sigma 公司;固体催化剂作用后的葡萄糖水解液,实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 5-HMF 标准溶液的配制

配制 6 个已知摩尔浓度的 5-HMF 水溶液。其中 5-HMF 的摩尔浓度范围为 0 ~ 0.10 mmol/L。

1.2.2 5-HMF 溶液的紫外光谱扫描曲线绘制

以蒸馏水为空白,取 0 ~ 0.10 mmol/L 的 5-HMF 标准溶液置于石英比色皿中,在 250 ~ 400 nm 波长段扫描,根据扫描曲线确定最大吸收峰对应的波长。

1.2.3 5-HMF 溶液的标准曲线绘制

取 0 ~ 0.10 mmol/L 的 5-HMF 系列标准溶液,以蒸馏水为空白,在最大吸收峰对应波长下测定其吸光度,绘制标准曲线,建立回归方程。

1.2.4 固体催化剂作用后的葡萄糖水解液中 5-HMF 摩尔浓度的测定

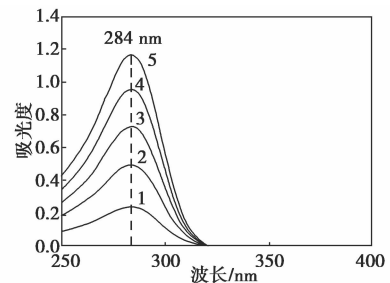
用微量移液器从反应体系中移取一定体积的反应液,用蒸馏水稀释至一定倍数,置于石英比色皿中

进行测定,在 250 ~ 400 nm 波长范围内扫描,记录全部吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 5-HMF 的吸光度值与其摩尔浓度的关系

不同摩尔浓度的 5-HMF 水溶液的紫外吸收光谱图如图 1 所示。



5-HMF 水溶液浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: 1—0.02; 2—0.04; 3—0.06; 4—0.08; 5—0.10

图 1 不同浓度的 5-HMF 标准溶液紫外吸收光谱图

由图 1 可知,5-HMF 在 284 nm 处有最大吸收峰,因此,确定 284 nm 为其特征吸收波长。将 1 mmol/L 的 5-HMF 标准溶液稀释,配制成摩尔浓度分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mmol/L 的系列标准溶液,以蒸馏水为空白,在 284 nm 下分别测定该标准溶液的吸光度,绘制标准曲线,如图 2。由图 2 可知,样品在 0 ~ 0.10 mmol/L 范围内线性

(上接第 91 页)

3 结论

PC 中聚乙二醇长侧链与 $\text{KI}-\text{I}_2$ 的显色反应可以应用于 PC 浓度测量和吸附的研究,结果表明,以 $\text{KI}-\text{I}_2$ 溶液为显色剂的分光光度法测定波长为 537.5 nm,显色时间为 120 min,PC 工作曲线相关系数为 0.9969;检测范围分别为 0.001 ~ 0.035 g/L,此法适合于酸性条件下测定,水泥中常见盐类和离子对测定的干扰较小,直接用于测定 PC 在水泥上的吸附等温线获得了满意的效果。

参考文献

[1] Zhu L Z, Yang K, Lou B F, et al. A multi-component statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a nonionic surfactant (Triton X-100) onto natural sediments/soils [J]. Water Research, 2003, 37(19): 4792 - 4800.

[2] 戴树桂,董亮,王臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为[J]. 中国环境科学, 1999, 19(5): 392 - 396.

[3] 朱利中,陶澍. 非离子表面活性剂对菲在水/土界面间吸附行为的影响[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 1 - 5.

[4] Ross S, Oliver J P. New Method for the Determination of Critical Micelle Concentrations of Un-ionized Associations Colloids in Aqueous or in Non-aqueous Solution [J]. Journal of Physic Chemistry, 1959, 63(10): 1671 - 1676.

[5] Becher P. Non-ionic Surface-Active Compounds. I. Critical Micelle Concentrations of Water-Soluble Ether Alcohols [J]. Journal of Physic Chemistry, 1959, 63(10): 1675 - 1680.

[6] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测 [M]. 修订版. 北京: 高等教育出版社, 1995: 322 - 329.

[7] Lucia Ferrari, Josef Kaufmann, Frank Winnefeld, et al. Interaction of Cement Model Systems with Superplasticizers Investigated by Atomic Force Microscopy, Zeta Potential, and Adsorption Measurements [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 347(1): 15 - 24.

[8] Plank J, Sachsenhauser B, Reese J. Experimental Determination of the Thermo-dynamic Parameters Affecting the Absorption Behavior and Dispersion Effectiveness of PCE Superplasticizers [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(5): 699 - 709. ■

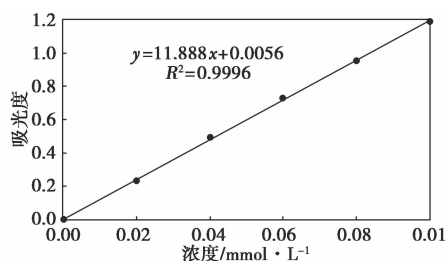


图2 5-HMF 摩尔浓度工作曲线

良好,建立回归方程。

2.2 葡萄糖水解液的紫外吸收光谱

实验室自制的葡萄糖水解液是水相与有机相二甲基亚砜的混合体系,二甲基亚砜等有机溶剂会提高糖转化反应的选择性,并且高沸点有机试剂会缩短反应时间^[17-18],由于二甲基亚砜与水互溶,因此,反应结束后用微量移液器从体系中吸取一定体积的反应液,加蒸馏水稀释一定倍数后用紫外光谱法测定其中5-HMF的摩尔浓度。葡萄糖两相水解液的紫外吸收光谱见图3。由图3可知,葡萄糖水解液中无其他干扰物质,可以用紫外光谱法测定其中的5-HMF摩尔浓度。

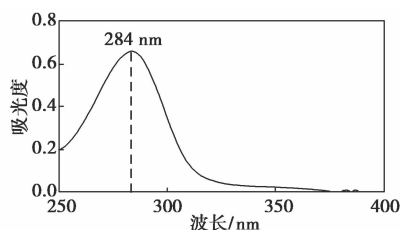
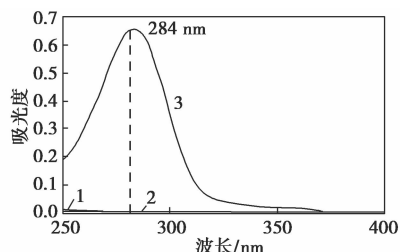


图3 葡萄糖两相水解液紫外吸收光谱图

2.3 空白干扰实验

为考察反应体系中的有机溶剂二甲基亚砜与溶质葡萄糖在284 nm处是否对5-HMF的吸光度造成影响,按照反应条件配制了葡萄糖的水-二甲基亚砜溶液,依照反应结束后样品溶液制备的稀释步骤稀释一定倍数后,以蒸馏水为空白,在250~400 nm进行扫描,结果表明在284 nm波长处无吸收,说明



1—反应前的两相体系;2—蒸馏水;3—反应后的两相体系

图4 葡萄糖水解液与空白对照紫外吸收光谱图

底物葡萄糖与溶剂二甲基亚砜对5-HMF的摩尔浓度的测定并无影响。同时,将蒸馏水与葡萄糖的水-二甲基亚砜溶液同时在250~400 nm进行扫描,对比发现2种溶液在284 nm处均无吸收,如图4。因此,可用蒸馏水替代葡萄糖的水-二甲基亚砜溶液作为空白,以更为快速地测定葡萄糖两相水解液中的5-HMF。

2.4 精密度实验

取同一反应结束后两相体系中的溶液,稀释一定倍数后将样液分为5份,直接用紫外光谱法测定其吸光度,计算相对标准偏差,分析重现性,实验结果见表1。

表1 葡萄糖两相水解液中5-HMF 摩尔浓度精密度测定

吸光度	5-HMF 摩尔浓度/mmole · L ⁻¹	相对标准偏差/%
1.1466	47.99	1.26
1.1235	47.02	
1.1398	47.70	
1.1082	46.37	
1.1164	46.72	

2.5 回收率实验

计算得到反应后体系中5-HMF摩尔浓度后,配制摩尔浓度为反应体系中5-HMF一半的5-HMF标准溶液,并与已知摩尔浓度的反应体系中的5-HMF溶液等体积混合后测定摩尔浓度,按照公式(1)计算回收率。实验结果见表2。

$$\text{加样回收率} = \frac{|C_1 V_1 - C_2 V_2|}{CV} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_1 为加标测定值; V_1 为混合后总体积; C_2 为原样测定值; V_2 为取样体积; C 为加标量; V 为加标体积。

表2 反应后体系中5-HMF 摩尔浓度回收率实验

原样测定值/ mmole · L ⁻¹	加标测定值/ mmole · L ⁻¹	加入5-HMF标 样量/mmole · L ⁻¹	平均回收 率/%
21.16	15.77	10.58	97.24
21.16	15.81	10.58	
21.16	15.64	10.58	
21.16	15.78	10.58	
21.16	15.62	10.58	

2.6 稳定性实验

反应结束后,用微量移液器从体系中移取一定体积的反应液待测。分别于0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h时测定吸光度值,测定结果见图5,实验结果表明,溶液在2.0 h内基本稳定。因此,应在反应结束后2.0 h内完成5-HMF摩尔浓度的测定。

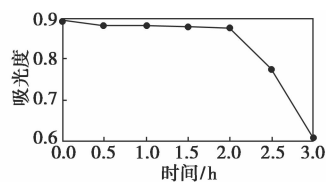


图5 5-HMF 稳定性测定

2.7 检出限

分析方法的检出限是指能用该方法以适当的置信度检出被测组分的最低质量或最低浓度^[19]。国际理论化学与应用化学联合会(IUPAC)于1975年推荐检出限为:检测限以浓度(或质量)表示,指由特定的分析方法能够合理检测出的最小分析信号 X_L ,求得的最低浓度 c_L (或质量 q_L),表达式为:

$$c_L(\text{或 } q_L) = (X_L - b) \cdot m^{-1} = K S_b \cdot m^{-1} \quad (2)$$

式中, m 为分析校准曲线在低浓度范围内的斜率; b 为空白平均值; S_b 为空白标准偏差。

测定次数为20次,IUPAC建议 $K=3$ 作为检测限计算标准^[20]。按照上述方法,用Labtech UV9100紫外分光光度计在284 nm下测葡萄糖两相水解液中的5-HMF摩尔浓度检出限为 4.52×10^{-4} mmol/L。

3 结论

本实验提出一种更为快捷、准确的测定葡萄糖的水-二甲基亚砜两相水解液中5-HMF摩尔浓度的方法,直接将样品加蒸馏水稀释后采用紫外光谱法测定其吸光度。该方法操作简便、快速,同时准确、有效,重现性良好,为葡萄糖以及生物质糖制备5-HMF提供便捷的检测手段。

参考文献

- [1] Tong Xinli, Ma Yang, Li Yongdan. An efficient catalytic dehydration of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural with protic ionic liquids[J]. Carbohydrate Research, 2010, 345(12): 1698-1701.
- [2] Fan Chunyan, Guan Hongyu, Zhang Hang, et al. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(7): 1-7.
- [3] Masaru Watanabe, Yuichi Aizawa, Toru Iida, et al. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(12): 1925-1930.
- [4] Benjaram M Reddy, Pavani M Srekanth, Yusuke Yamada, et al. Surface characterization of sulfate, molybdate, and tungstate promoted TiO₂-ZrO₂ solid acid catalysts by XPS and other techniques[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 228(1/2): 269-278.
- [5] Zhang Zehui, Zhao Zong bao (Kent). Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose catalyzed by hydroxyapatite supported chromium chloride[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(4): 3970-3972.
- [6] Juben N Chheda, James A Dumesic. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates[J]. Catalysis Today, 2007, 123(1/2/3/4): 59-70.
- [7] Thomas S Hansen, John M Woodley, Anders Riisager. Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(18): 2568-2572.
- [8] 王娜妮, 陈栓虎. 5-羟甲基糠醛的制备与应用[J]. 化学试剂, 2009, 31(8): 605-608.
- [9] Chheda J N, Roman-Leshkov Y, Dumesic J A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides[J]. Green Chemistry, 2007, 9(4): 342-350.
- [10] Hie-Joon Kim, Michelle Richardson. Determination of 5-hydroxymethylfurfural by ion-exclusion chromatography with UV detection[J]. Journal of Chromatography A, 1992, 593(1/2): 153-156.
- [11] Mika Ohara, Atsushi Takagaki, Shun Nishimura, et al. Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 383(1/2): 149-155.
- [12] Hu Suqin, Zhang Zhaofu, Zhou Yinxi, et al. Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials[J]. Green Chemistry, 2008, 10(12): 1280-1283.
- [13] Clayton V McNeff, Daniel T Nowlan, Larry C McNeff, et al. Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 384(1/2): 65-69.
- [14] Teixidó E, Santos F J, Puignou L, et al. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1135(1): 85-90.
- [15] Erika Teixidó, Encarnación Moyano, Javier Santos F, et al. Liquid chromatography multi-stage mass spectrometry for the analysis of 5-hydroxymethylfurfural in food[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1185(1): 102-108.
- [16] 阎智培, 林鹿, 张俊华. 紫外光谱法快速测定两相葡萄糖酸水解反应体系中的羟甲基糠醛[J]. 分析仪器, 2009, (5): 45-47.
- [17] Juben N Chheda, James A Dumesic. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates[J]. Catalysis Today, 2007, 123(1/2/3/4): 59-70.
- [18] Satvros Caratzoulas, Dionisios G Vlachos. Converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural: a quantum mechanics/molecular mechanics study of the mechanism and energetics[J]. Carbohydrate Research, 2011, 346(5): 664-672.
- [19] 邓勃. 仪器定量分析中几个问题的探讨[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 1-5.
- [20] 冯红伟, 扶雄. 紫外分光光度法测定糖蜜中5-羟甲基糠醛含量[J]. 食品工业科技, 2010, 31(3): 365-367. ■