

KIO₃用于药片与饮料中抗坏血酸的示波测定

郑建斌* 倪宏刚 张宏芳

(西北大学分析科学研究所, 陕西省电分析化学重点实验室 西安 710069)

摘要 在 0.2 mol/L NaOH 底液中, 碘酸钾在示波图阴极支 -0.6 V (vs. SCE) 和 -1.6 V 处产生 2 个切口。当向上述体系中逐渐加入还原性物质抗坏血酸时, -1.6 V 处切口的深度随抗坏血酸加入量的增加而变浅。根据 KIO₃ 的这一示波特性, 建立了用二次微分简易示波伏安法间接测定抗坏血酸的新方法, 并将该法用于 Vc 片剂及酷儿饮料中 Vc 含量的测定。在选定的实验条件下, 碘酸钾在二次微分简易示波图上的峰高与抗坏血酸浓度在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内呈线性关系, 回归方程为: $h(v) = 258 - 2.839 \times 10^5 c$ (mol/L), $R = 0.9954$, 检出限为 2.0×10^{-6} mol/L, 对于 3.0×10^{-5} mol/L Vc 的 5 次测定的相对标准偏差 RSD 为 2.9%, 回收率为 98.9%。氧化还原体系中的示波测定方法能用于某些没有示波活性的物质测定。

关键词 KIO₃, Vc, 示波分析, 示波测定, 药物分析

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)07-0726-04

抗坏血酸(Vc)是广泛存在于水果、蔬菜以及食品中的水溶性维生素。目前, 抗坏血酸的测定方法有碘量法^[2]、光度法^[3]、荧光法^[4]、电化学法^[5]、原子吸收光谱法^[6]以及化学发光法^[7-10]等。因 Vc 没有示波活性而不能用示波分析法直接测定, 但作者在实验中发现 KIO₃ 在 NaOH 底液中可产生灵敏切口, 当加入 Vc 时, Vc 与 KIO₃ 之间发生氧化还原反应能使 KIO₃ 自身产生的二次微分伏安峰高降低(切口变浅), 可用于 Vc 的间接测定。本文报道将二次微分简易示波伏安法用于 Vc 片剂及酷儿饮料中 Vc 含量的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

二次微分简易示波伏安测定采用 SR-071B 双踪示波器(江苏扬中电子仪器厂)、XD-22 低频信号发生器(江苏洪泽电子设备厂)、二次微分简易示波伏安仪^[11], 三电极系统: 悬汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 银电极为对电极; 单扫描伏安测定采用 M283 恒电位/恒电流系统(美国 EG&G 公司), 三电极系统: 玻碳电极为工作电极, 217 型饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极。

1.0×10^{-2} mol/L Vc 标准溶液(新鲜配制): 称取 0.044 0 g Vc(分析纯, 成都金山化工试剂厂), 用适量水溶解并定容至 25 mL 备用。使用时用水稀释至所需浓度。

1.0×10^{-3} mol/L 碘酸钾标准溶液配制: 称取 0.010 7 g 碘酸钾, 用适量水溶解, 转入 50 mL 容量瓶中用水定容至刻度。其余试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

Vc 片剂(生产批号: 0307264.1, 西安利君制药股份有限公司)标示量为 0.1 g/片。酷儿橙汁饮料(产品标准号: Q/BC 005-2002)。

1.2 二次微分简易示波伏安法测定

在 50 mL 烧杯中, 加入 1 mol/L NaOH 底液 10 mL 和 1.0×10^{-3} mol/L 碘酸钾溶液 2.0 mL, 并用超纯水稀释至 50 mL; 插入电极, 调节合适的搅拌速度, 接通电路, 调节交、直流电流等参数, 以获得一个稳定性较好、灵敏度较高、线性范围较宽的 $dE/dt-E$ 示波图, 然后转换成二次微分简易示波伏安图^[12-14]; 加入一定量 Vc 标准溶液, 用限幅电路法^[14]测量 KIO₃ 在二次微分简易示波伏安图上的峰高。

2004-09-10 收稿, 2005-02-20 修回

国家自然科学基金资助项目(20275030); 陕西省自然科学基金项目(2004B20)和陕西省教育厅专项科研基金资助项目(01JK076)

通讯联系人: 郑建斌, 男, 1958 年生, 博士, 教授; E-mail: zhengjb@nwwu.edu.cn; 研究方向: 电分析化学

1.3 单扫描伏安法测定

玻碳电极经 Al_2O_3 粉 ($0.05\text{ }\mu\text{m}$) 抛光, 高纯水超声清洗, 然后插入含一定量 NaAc-HAc 溶液 ($\text{pH} = 4.7$) 中, 在 $0.1 \sim 0.7\text{ V}$ 范围进行阳极扫描, 记录氧化伏安峰。线性扫描伏安法电压扫速 100 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 底液种类和浓度对 Vc 测定灵敏度和线性范围的影响

实验了碘酸钾在 H_2SO_4 、 HCl 、 HCOOH 、 NaAc-HAc ($\text{pH} = 4.7$)、 NaCl 、 KCl 、 KNO_3 、 NH_4Ac 、 NaAc 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 、硼砂、 KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、硼砂- KCl-NaOH 、 NaOH 、 KOH 及 4 种不同 pH 值的 B-R 缓冲溶液共 20 种底液中的示波行为。结果发现, 在 NaOH 、 KOH 等强碱性底液中, 碘酸钾在 dE/dt-E 示波图阴极支上, -0.6 V (*vs.* SCE) 和 -1.6 V 处分别产生 1 个较灵敏的二次微分简易示波伏安峰 (见图 1)。在此强碱性条件下碘酸钾能迅速氧化 Vc, 使加入 Vc 后示波图上碘酸钾二次微分简易示波伏安图上峰高降低。其中, -1.6 V 处峰随 Vc 的加入响应较灵敏、线性范围较宽。

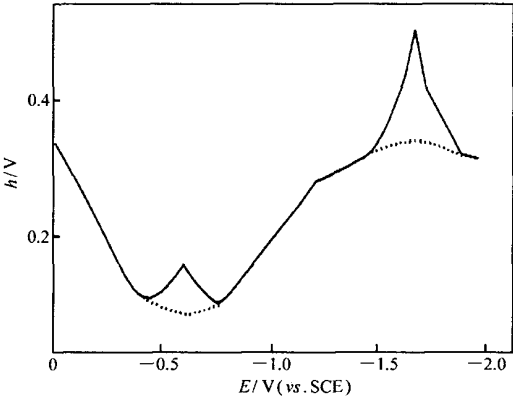


图 1 $5.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 碘酸钾 (实线) 在 0.2 mol/L NaOH (虚线) 中的示波图 (阴极支)

Fig. 1 Oscillogram of $5.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ potassium iodate (solid line) in 0.2 mol/L NaOH (dotted line)

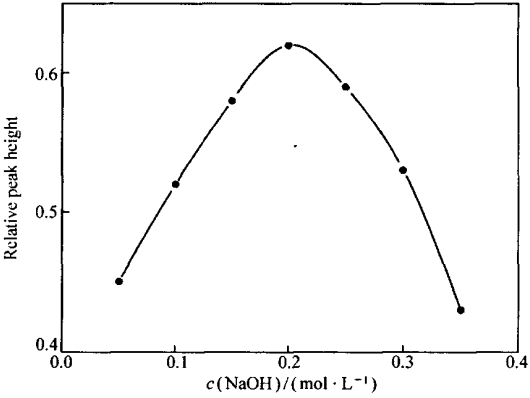


图 2 NaOH 浓度的影响

Fig. 2 Effect of NaOH concentration on the relative peak height

NaOH 溶液浓度对碘酸钾峰高影响的实验结果见图 2。图中结果表明, 在 0.2 mol/L NaOH 溶液中, 碘酸钾峰最高。另外, 在该溶液中二次微分简易示波伏安图的稳定性较好。实验中选择 NaOH 溶液浓度为 0.2 mol/L 。

2.2 碘酸钾加入量对 Vc 测定灵敏度和线性范围的影响

碘酸钾浓度对 Vc 测定结果影响的实验表明, 在 0.2 mol/L NaOH 底液中, 碘酸钾在二次微分简易示波图上的峰高在一定范围内随其浓度增加线性增高。当碘酸钾浓度为 $4.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 时, 测定 Vc 的检出限低且线性范围较宽。实验中加入碘酸钾的浓度为 $4.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 。

表 1 KIO_3 浓度对 Vc 测定的影响

Table 1 Effect of concentration of KIO_3 on determination of Vc

$10^5 c(\text{KIO}_3)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Linear range $10^5 c(\text{Vc})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Detection limit $10^6 c(\text{Vc})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Correlation coefficient <i>R</i>
2.0	0.45 ~ 3.0	2.5	0.993 1
3.0	0.45 ~ 3.5	2.5	0.990 2
4.0	0.30 ~ 4.5	2.0	0.995 4
5.0	0.30 ~ 2.5	6.0	0.991 3
6.0	0.40 ~ 2.5	6.0	0.995 6

2.3 交、直流电流大小和交流电频率对 Vc 测定的影响

交、直流电流大小对碘酸钾二次微分简易示波图上相对峰高影响的实验证明, 选择 0.40 mA 的交

流和 0.001 0 mA 直流电流可获得稳定性好、峰高较高的示波图。

交流电频率在 10 ~ 90 Hz 范围内变化时对碘酸钾二次微分相对峰高影响的实验证明,在 50 Hz 时碘酸钾二次微分相对峰高最大,且示波图比较稳定。故选择 50 Hz 的交流电流作为极化电流。

2.4 线性范围、检出限及相对标准偏差

测得碘酸钾的二次微分简易示波图上的峰高与抗坏血酸浓度在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内呈现性关系,回归方程为 $h(v) = 258 - 2.839 \times 10^5 c(\text{mol/L})$, 相关系数 $R = 0.995\,4$, 检出限为 2.0×10^{-6} mol/L。对于 3.0×10^{-5} mol/L Vc 5 次测定的相对标准偏差 RSD 为 2.9%、回收率为 98.9%。

2.5 共存物质的干扰

针对饮料、Vc 片剂中可能存在的成分,实验了淀粉等物质对测定的影响。当对 2.5×10^{-5} mol/L Vc 测定的相对误差在 -5% ~ 5% 范围内时,1 倍的淀粉、2 倍的白砂糖和 10 倍的乳酸钙不干扰 Vc 测定。 β -胡萝卜素不溶于水,在本实验中无干扰。

2.6 样品测定

取 Vc 片剂 5 片,研细,取约 0.1 g,精密称定,水溶解后转移至 50 mL 容量瓶中用水定容,超声 10 min 至完全溶解。将此溶液干过滤,弃去初滤液 20 mL,取随后滤液 1 mL,于 100 mL 容量瓶中用水定容,作为待测样品溶液;酷儿饮料,直接用原样作为待测样品(生产日期为 2003 年 6 月 25 日,测定日期 2003 年 9 月 15 日)。然后,用标准曲线法对样品中 Vc 含量进行测定,样品测定结果及回收率如表 2 所示。

表 2 Vc 测定结果
Table 2 Determination results of Vc

Sample No.	Found *	Average *	RSD/%	$10^6 c(\text{Vc})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		Recovery/%
				Added	Found	
1	97.9	99.7	2.3	2.50	2.43	97.2
	101			3.75	3.76	100
	101			5.00	5.12	102
	102			6.25	6.21	99.4
	96.8			7.50	7.33	97.7
2	0.264	0.271	2.01	2.50	2.51	100
	0.268			3.75	3.69	98.4
	0.272			5.00	5.08	102
	0.274			6.25	6.16	98.6
	0.279			7.50	7.42	98.9

* Unit of Vc concentration in the sample 1: 10^{-3} g/tablet; unit of Vc concentration in the sample 2: 10^{-3} g/mL.

为验证本文方法的可靠性,用单扫描伏安法对于饮料中 Vc 的含量进行了定量测定,回归方程为: $i(\mu\text{A}) = -1.73 + 2.11c(\text{mol/L})$, $r = 0.996\,7$, $\text{RSD} = 1.3\%$ ($n = 5$)。饮料中 Vc 含量 5 次测定平均值为 0.27×10^{-3} g/mL,与本法测定的结果一致。

本文实验表明,氧化还原体系中的示波测定方法能用于某些没有示波活性的物质的测定,对于扩大示波分析的应用范围有实际意义。

参 考 文 献

1 GAO Hong(高鸿). Oscillographic Titration(示波滴定)[M]. Nanjing(南京):Nanjing University Press(南京大学出版社),1990:257

2 Editorial Committee of Pharmacopeia of the Ministry of Health of China(中华人民共和国药典委员会). Pharmacopeia of China: Part II(中华人民共和国药典二部)[M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2000:791

3 Fan J,Ye C L,Feng S L, et al. Talanta[J],1999,50(4):893

4 Liu Z H,Wang Q L,Mao L Y, et al. Anal China Acta[J],2000,413(1~2):167

5 Wu J,Suls J,Sansen W. Electrochem Commun[J],2000,2(2):90

- 6 Yebra M C, Cespón R M, Moreno-Cid A. *Anal Chim Acta*[J], 2001, **448**(1~2):157
- 7 Agater I B, Jewsbury R A. *Anal Chim Acta*[J], 1997, **356**:289
- 8 FENG Man-Liang(封满良), LÜ Jiu-Ru(吕九如), ZHANG Zhu-Jun(章竹君), et al. *Chin J Anal Chem*(分析化学)[J], 1995, **23**(1):70
- 9 YANG Wei-Ping(杨维平), LI Bao-Lin(李宝林), ZHANG Zhu-Jun(章竹君), et al. *Chin J Anal Chem*(分析化学)[J], 1996, **24**(25):579
- 10 DU Jian-Xiu(杜建修), LI Yin-Huan(李银环), LÜ Jiu-Ru(吕九如). *J Shaanxi Normal Univ*(Nat Sci Edn)(陕西师范大学学报(自然科学版))[J], 2000, **28**(24):81
- 11 Zheng J B, Zhang X Q, Gao M, et al. *Instrumentation Sci Technol*[J], 2000, **28**(5):403
- 12 ZHENG Jian-Bin(郑建斌), GAO Hong(高鸿). *J Northwest Univ*(Nat Sci Edn)(西北大学学报(自然科学版))[J], 1995, **25**(4):309
- 13 ZHENG Jian-Bin(郑建斌), FU Ye-Wei(傅业伟), LI Yuan(李园). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(3):368
- 14 ZHENG Jian-Bin(郑建斌), ZHANG Hong-Fang(张宏芳), DONG She-Ying(董社英). *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2003, **20**(1):83

Application of KIO_3 to Oscillographic Determination of Vc in a Troche and a Drink

ZHENG Jian-Bin*, NI Hong-Gang, ZHANG Hong-Fang

(Institute of Analytical Science, Shaanxi Provincial Key Laboratory of
Electroanalytical Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract In a 0.2 mol/L NaOH solution, KIO_3 can yield two peaks at -0.6 V (vs. SCE) and -1.6 V on the cathode of oscillogram. The reduction at -1.6 V is quite sensitive, its depth would get shallow with the increase of Vc because of the reaction between Vc and KIO_3 . Based on this oscillographic character, a new method, second order differential simple oscillographic voltammetry for the determination of Vc in a troche and a drink containing Vc is established in this paper. Under the optimal experimental condition, a linear response was observed in the range $3.0 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ with a correlation coefficient $R = 0.9954$ and a detection limit $2.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ for Vc. The relative standard deviation (RSD) and average recovery for the determination of $3.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ Vc are 2.9% and 98.9% ($n = 5$), respectively. Thus, the oscillographic determination method in a redox system can be applied to the determination of some non-active substances in oscillographic analysis, and so it is an actually useful approach for enlarging the application field of oscillographic analysis.

Keywords KIO_3 , Vc, oscillographic analysis, oscillographic determination, drug analysis