

恒电流库仑分析法在水果 V_C 含量测定中的应用

王征帆^{1,2}, 杨艳丽¹ (1. 渭南师范学院化学化工系, 陕西渭南 714000; 2. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西西安 710062; 3. 陕西国防工业职业技术学院热能化工系, 陕西西安 710302)

摘要 [目的] 筛选出测定水果中 VC 含量的最佳方法。[方法] 采用恒电流库仑分析法测定了水果中 VC 含量, 以永停终点法指示库仑滴定终点。[结果] 与国标规定方法相比, 恒电流库仑分析法操作简单, 用电流法指示终点误差小。恒电流库仑分析法具有灵敏、准确等优点, 可快速测定水果中 VC 含量。[结论] 该研究为基层机构对水果的质量控制提供了可靠的方法。

关键词 恒电流库仑分析法; 维生素 C; 水果

中图分类号 Q564 文献标识码 A 文章编号 0517 - 6611(2008) 10 - 03941 - 02

Detection of Vitamin C in Fruits with the Method of Constant Current Coulometry

WANG Zheng-fan et al (Department of Chemistry and Chemical Engineering, Weinan Teachers College, Weinan, Shaanxi 714000)

Abstract [Objective] The research was aimed to screen out the optimal method to determine the content of Vitamin C. [Method] The content of Vitamin C in fruits was determined with the method of Constant current coulometry. Dead-stop method was used in the detection of end point of the coulometric titration. [Result] The method of constant current coulometry was easy to operate compared with international method. There was little error. The constant current coulometry was sensitive, accurate. The content of Vitamin C in the fruits could be measured rapidly. [Conclusion] The research provided a credible method to control the fruit quality for the basic institution.

Key words Constant current coulometry; Vitamin C; Fruits

维生素 C 是维持人体健康的一种重要物质, 在人体内不能合成, 主要从膳食中获取。研究发现, 维生素 C 在人体内作为辅酶的成分调节机体代谢, 减弱毛细血管脆性, 增加机体抵抗力; 维生素 C 在人体内的协同作用可以提高人体对铁的吸收率, 促进外伤愈合^[1]。另外, 在食品加工中维生素 C 常用作抗氧化剂、酸味剂等。因此, 有关维生素 C 的研究受到了日益广泛的关注^[2]。目前, 测定维生素 C 含量的方法很多, 有经典的碘量法、2,6-DCIP 滴定法、2,4-二硝基苯肼比色法、荧光分光光度法、电化学法和高效液相色谱法^[3]。

维生素 C 是水果质量检验中的重要指标之一。水果中维生素 C 含量的测定按国标采用 2,6-DCIP 滴定法^[4]。但是多数水果样品提取液都具有一定的色泽, 有的即使用硅藻土处理也很难脱色, 因此滴定终点不易辨认。恒电流库仑分析法即以恒定电流电解碘化钾溶液, 使 I⁻ 在工作电极铂阳极上发生氧化反应而产生滴定剂碘, 电生的滴定剂碘立即与水果样品中维生素 C 分子中 -C=C- 不饱和双键发生加成反应, 采用永停终点法指示库仑滴定终点的到达。与国标方法相比, 该方法具有设备简单、快速、灵敏、准确等优点, 特别适合深色水果样品中 V_C 含量的测定。为此, 笔者采用恒电流库仑分析法测定了当地产的 6 种水果中维生素 C 含量。

1 材料与方 法

1.1 材料 供试材料为橙子、蜜柚、橘子、苹果、猕猴桃、酥梨。

1.2 仪器 KLT-1 型通用库仑仪(江苏电分析有限公司), CSP-805 型圆盘搅拌器(江苏电分析仪器电子设备分厂), CW-JE04 型榨汁机(广州康宏电器有限公司), LD6-10 型离心机(河南教学仪器厂)。

1.3 试剂

1.3.1 2,6-DCIP 溶液。准确称取 2,6-DCIP 0.050 0 g, 溶于 200 ml 沸水中, 冷却, 低温放置 12 h, 用漏斗过滤于 250 ml

棕色容量瓶中, 用新煮沸的冷水稀释至刻度, 摇匀, 低温保存, 作为储备液(浓度为 0.2 g/L)。取 10 ml 储备液, 用新煮沸的冷水稀释至 100 ml 即得 2,6-DCIP 溶液, 现用现配。

1.3.2 1 ml/L 碘化钾(KI) 溶液。称取碘化钾(分析纯) 166 g, 溶解于新煮沸的冷水中, 摇匀后避光保存, 临用前配制。

1.3.3 维生素 C 标准溶液。准确称取维生素 C 0.100 0 g, 加入新煮沸的冷水 25 ml 和稀乙酸 20 ml, 溶解后用同样的水稀释至 100 ml, 摇匀后避光密封保存, 临用前配制。

1.3.4 稀乙酸。量取冰乙酸 60 ml, 加新煮沸的冷水稀释到 1 L。

1.4 样品处理 将供试水果样品洗净、擦干后去皮, 称取具有代表性样品的可食部分 100 g, 放入榨汁机中, 加入 2.0% 偏磷酸溶液 10 ml, 迅速捣成匀浆。用离心机离心分离, 再用新煮沸的冷水洗涤 2 次, 之后取滤液在 500 ml 容量瓶中用新煮沸的冷水稀释至刻度, 摇匀, 静置待测^[5]。

1.5 样品检测

1.5.1 电流效率的测定。库仑滴定要求电流效率为 100%, 因此需要对电流效率进行测定。取配制好的维生素 C 标准溶液 2.00 ml, 加入电解池中, 开动搅拌器, 以 10 mA 恒电流进行电解, 滴定终点时指示灯亮, 记录所消耗电量, 然后根据法拉第定律计算理论值, 得出电流效率为 99.75%, 符合库仑滴定的基本要求。

1.5.2 维生素 C 含量的测定。在电解池中加入 5 ml 1 ml/L KI 溶液、5 ml 1 ml/L H₃PO₄ 溶液、45 ml 新煮沸的冷水及少量维生素 C 标准溶液, 混合均匀后, 开动搅拌器, 选择恒电流 10 mA, 开始预电解, 滴定终点时指示灯亮。此时电解液中还原性杂质通过预电解而清除, 然后进行样品的测定。取 2.00 ml 处理后的样品溶液, 加入电解池中, 开动搅拌器, 以 10 mA 恒电流进行电解, 滴定终点时指示灯亮, 记录所消耗电量, 然后根据法拉第定律计算样品中维生素 C 的含量, 重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 试验条件的选择

2.1.1 电流大小。为保证电解时电流效率 100% 和适当的电解速度, 经多次反复试验, 选定恒电解电流为 10 mA。

基金项目 渭南师范学院重点资助项目(06YKF013)。

作者简介 王征帆(1981-), 男, 陕西华县人, 在读硕士, 讲师, 从事食品及环境分析方面的研究。

收稿日期 2007-12-13

2.1.2 电解液。分别选用 1 mol/L KI - 1 mol/L H₃PO₄(1 1) 溶液、1 mol/L KBr - 1 mol/L H₃PO₄(1 1) 溶液、1 mol/L KI - 1 mol/L HAc(1 1) 溶液、1 mol/L KBr - 1 mol/L HAc(1 1) 溶液 4 种混合液为电解液,发现在 1 mol/L KI - 1 mol/L H₃PO₄(1 1) 溶液中测定时重现性好。

2.1.3 搅拌速度。搅拌速度应适中,不可过快,以免形成漩涡,使电极脱离液面。

2.1.4 氮气保护。取处理后样品溶液 2.00 ml,在有氮气保护与无氮气保护条件下分别进行测定。结果表明,滴定前刚配制的样品溶液在 2 种情况下的测定结果没有明显差异,因此库仑滴定可在无氮气保护下进行。

2.2 精密度试验 取样品溶液进行 11 次平行测定,发现相对平均偏差为 0.3%。由此可知,该方法的精密度良好。

2.3 准确度试验 从表 1 可以看出,库仑法测定结果与国标规定方法测定结果的相对平均偏差均小于 5%,说明采用

表 1 水果样品中维生素 C 的含量 g/kg

Table 1 Vc contents in 6 fruit samples

样品 Sample	库仑法测定值 Observed value by coulometric method	国标规定方法测定值 Observed value by GB method
橙子 Orange	0.26	0.27
蜜柚 Honeyed shaddock	0.54	0.54
橘子 Tangerine	0.16	0.16
苹果 Apple	0.20	0.21
猕猴桃 Chinese gooseberry	0.50	0.51
酥梨 Gisp pear	0.25	0.25

(上接第 3931 页)

(见表 1)。

3.4 一级模糊综合评价 对 W_k 与 $R_k(k=1,2,\dots,6)$ 做复合运算“ \circ ”,再做归一化处理,可得校园总体环境品质、绿化和景观、校园内的交通体系、建筑品质、照明设施、科研园区和大型公共设施一级模糊综合评价向量: $B_1 = (0.150, 0.459, 0.312, 0.079)$, $B_2 = (0.084, 0.226, 0.499, 0.197)$, $B_3 = (0.035, 0.370, 0.511, 0.084)$, $B_4 = (0.032, 0.279, 0.501, 0.188)$, $B_5 = (0.027, 0.300, 0.496, 0.177)$, $B_6 = (0.020, 0.231, 0.457, 0.292)$, 其中“ \circ ”为合成运算算子,该研究采用加权平均型算子 $M(\cdot, \cdot)$,下同。

评语集合 $V = \{v_1, v_2, v_3, v_4\} = \{\text{好, 良好, 一般, 差}\}$ 的分值为 $\{1, 2, 3, 4\}$, 那么一级评价因素 (U_1, U_2, \dots, U_5) 的模糊评定分值为: $V_1 = 4 \times 0.150 + 3 \times 0.459 + 2 \times 0.312 + 1 \times 0.079 = 2.68$, $V_2 = 4 \times 0.084 + 3 \times 0.226 + 2 \times 0.499 + 1 \times 0.197 = 2.09$, $V_3 = 4 \times 0.035 + 3 \times 0.370 + 2 \times 0.511 + 1 \times 0.084 = 2.356$, $V_4 = 4 \times 0.032 + 3 \times 0.279 + 2 \times 0.501 + 1 \times 0.188 = 2.155$, $V_5 = 4 \times 0.027 + 3 \times 0.300 + 2 \times 0.496 + 1 \times 0.177 = 2.177$, $V_6 = 4 \times 0.020 + 3 \times 0.231 + 2 \times 0.457 + 1 \times 0.292 = 1.979$ 。

由上述计算可知,对照表 2 的评价分级标准可得 X 校园的“校园总体环境品质”评价指标的评价结果为“良好”,属于 E₂ 级,其它 5 个指标的评价结果都均为“一般”,属于 E₃ 级。按照各个指标的评分等级的大小可以对其排序,其中“绿化和景观”和“科研园区和大型公共设施”的评价比其他指标都要低。

表 2 样品加标回收率

Table 2 The recovery rate of samples

样品 Sample	本底值 Background value	加标量 Addition amount of standard matter	测定值 Observed value	回收率 Recovery rate %
橙子 Orange	2.63	10.00	12.55	99.2
蜜柚 Honeyed shaddock	5.42	10.00	15.55	101.3
橘子 Tangerine	1.62	10.00	11.50	98.8
苹果 Apple	2.04	10.00	12.18	101.4
猕猴桃 Chinese gooseberry	5.02	10.00	15.20	101.8
酥梨 Gisp pear	2.52	10.00	12.46	99.4

2 种方法的测定结果吻合。从表 2 可以看出,采用恒电流库仑分析法所有样品的加标回收率在 98.8%~101.8%,平均回收率为 100.3%,说明该法测定水果样品中维生素 C 含量具有较好的准确性。

3 结论

与国标规定方法相比,恒电流库仑分析法,操作简单,用电流法指示滴定终点误差小,可精确测量消耗的电量。因而,该方法为一般基层机构控制水果质量提供了可靠的依据。

参考文献

- [1] 唐有祺. 化学与社会 M. 北京: 高等教育出版社, 1997: 219-220.
- [2] 黄伟坤. 食品检验与分析 M. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 96-104.
- [3] 李秋菊, 王亚红, 刘秀萍. 维生素 C 的测定方法 J. 太原师范学院学报, 2005, 1(3): 89-90.
- [4] GB196-1986, 水果中维生素 C 测定方法 S]. 1986.
- [5] 郑京平. 水果、蔬菜中维生素 C 含量的测定 J. 光谱实验室, 2006, 23(4): 732-733.

3.5 二级模糊综合评价 根据层次分析法可以得出 6 个一级指标因子的权重(已归一化处理): $W = (0.202, 0.156, 0.165, 0.202, 0.109, 0.166)$ 。对 W 与 $R = (B_1, B_2, \dots, B_6)^T$ 作复合运算“ \circ ”,再作归一化处理,可得二级模糊综合评价向量: $B = (0.057, 0.318, 0.458, 0.167)$ 。则总体的模糊综合评判分值为: $V = 4 \times 0.057 + 3 \times 0.318 + 2 \times 0.458 + 1 \times 0.167 = 2.65$, 说明 X 校园总体环境质量为“良好”,属于 E₂ 级。

4 结论

由于评价问卷设计方法的问题,各评价指标的平均值不能作为综合评价的判别值,但利用模糊学原理进行综合评价可解决此问题。模糊综合评价的结果表明,X 校园的环境质量被评为 E₂ 级,但其分值 2.65 靠近 E₂(2.5 < x_i < 3.5) 的左端点 2.5,说明 X 校园环境在总体上有待提高。对于权重的确定,目前大多由专家凭经验给出,人为干扰较为严重,导致评判结果存在出入。笔者在模糊综合评价中采用层次分析法来确定权重,此方法具有较强的逻辑性,并能较准确地得出各评价指标的权系数。

参考文献

- [1] 胡永宏, 贺恩辉. 综合评价方法 M. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 张征. 环境评价学 M. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [3] 杨纶标, 高英仪. 模糊数学原理及应用 M. 4 版. 广州: 华南理工大学出版社, 2006.
- [4] 姜启源. 数学模型 M. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [5] 朱小雷, 吴硕贤. 大学校园环境主观质量的多级模糊综合评价 J. 城市规划, 2002, 26(10): 57-60.
- [6] 葛军, 葛伦应. 层次分析法确定水质指标权重 J. 当代建筑, 2003, 3(1): 22-23.