

碳糊电极萃取溶出伏安行为及电化学测定维生素 E

徐 惠^{1,2}, 王春明², 翟 钧¹, 苟国俊¹, 力虎林²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050; 2. 兰州大学 化学化工学院, 兰州 730000)

摘要: 提出了一种利用碳糊电极测定维生素 E 的方法。用硝酸作氧化剂, 将非电活性的维生素 E 转化为具有电活性的醌型化合物-生育酚红, 研究了生育酚红在特制碳糊电极上的萃取伏安行为和电极反应机理。在 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ -89% 的乙醇介质中, 维生素 E 在电极上开路吸附、萃取预富集后, 进行阳极溶出伏安测定, 维生素 E 在 $3.00 \times 10^{-5} \sim 9.88 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内峰电流与浓度呈线性关系, 检出限为 $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将此法应用于维生素 E 药品的分析中。

关键词: 萃取溶出伏安法; 维生素 E; 生育酚红; 碳糊电极

中图分类号: TQ150.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4020(2004)05-0284-04

EXTRACTIVE STRIPPING VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF VITAMIN E AT CARBON PASTE ELECTRODE AND ITS ELECTROCHEMICAL DETERMINATION

XU Hui^{1,2}, WANG Chun-ming², ZHAI Jun¹, KE Guo-jun¹, LI Hu-lin²

(1. College of Oil and Chemical Engineering, Gansu University of Industry, Lanzhou 730050, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University)

Abstract: It was found that by treating with conc. HNO_3 , vitamin E is transformed into the electroactive species, tocopherol, by which an extractive stripping voltammetric behavior is observed at the particular carbon paste (silicon oil / graphite) electrode. Results of a thorough study on this phenomenon, showed that in an alcoholic solution containing $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$, linear response in obtained in the range from 3.00×10^{-5} to $9.88 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of vitamin E. Detection limit of this method is found to be $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. This method has been used in the analysis of vitamin E capsules satisfactorily.

Keywords: Extractive stripping voltammetry; Vitamin E; Tocopherol; Carbon paste electrode

维生素 E 是人体必需的营养要素,也是迄今为止发现的唯一无毒的油脂类食品的天然抗氧化剂,是一种非电活性物质。维生素 E 的重要性要求有一种特定的、简单的分析技术来测定。以往对维生素 E 的电化学研究大多是在酸性或碱性介质中,使其皂化水解产生 α -生育酚,根据生育酚的电化学性质进行研究和测定^[1,2]。由于前处理过程冗长、复杂且副产物多,在电化学测定中易引起较大误差,灵敏度较低。本文以硝酸作氧化剂,将维生素 E 氧化为电活性物质生育酚红,体系不经任何处理,利用生育酚红在碳糊电极上的直接吸附萃取富集作用,采用阳极溶出伏安法测定,简化了测定过程,同时提高

了伏安测定的灵敏度和选择性,利用普通的线性扫描技术可使维生素 E 检出限达 $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由于碳糊电极包含大量的石墨粒子和有机液体,许多有机化合物不仅可以吸附在电极表面,而且可以萃取到电极内部,许多有机化合物被萃取到碳糊电极内部具有类似的富集效应^[3,4]。重要的有机化合物在碳糊电极上的富集已被广泛用于提高伏安测定的灵敏度和选择性^[5,6]。萃取作为预富集过程,极大改善了伏安法测定的灵敏度和准确性,在生育酚红的测定过程中,采用了一种特制的碳糊电极,选用性能比石蜡油更加优越的硅油作为碳糊的有机相,讨论了生育酚红在碳糊电极上的萃取伏安机理。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

CV-27B 循环伏安仪(美国 BAS 公司)

收稿日期: 2003-04-01

作者简介: 徐 惠(1966-)女,甘肃武威人,副教授,硕士,现为兰州大学化学化工学院博士研究生,主要从事电化学方面的工作。

碳糊电极为工作电极(内径 3mm, 外径 5mm), 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极, 所有的电极电势均相对于 SCE。

生育酚红标准溶液: 称取一定量的生育酚红(生化试剂, 上海生物制品公司)纯品, 用 30ml 无水乙醇溶解到 100ml 容量瓶中, 用 95% 乙醇稀释至刻度, 得到一系列的生育酚红标准溶液, 溶液避光保存于 4℃。

矿物油(美国 Aldrich Chemicals)

试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 电极制备和处理

将石墨粉(光谱纯)和硅油(色谱纯)按一定比例充分混合, 搅拌均匀至糊状。将碳糊的一端压入玻璃管内(内径 3mm, 外径 5mm), 另一端与铜线相连, 填实, 在干净的玻璃板上压平, 抛光后备用。也可用矿物油(美国 Aldrich Chemicals)代替硅油, 以同样的方法制备电极。每次试验, 均用新制碳糊电极表面。测定前先将电极插入盛有空白电解液的电解池中, 在 0~1.00V 之间连续扫描几次, 以消除背景电流。

1.2.2 样品处理

准确称取一定量的维生素 E(生化试剂)于 100ml 圆底烧瓶中, 加入无水乙醇 30ml 使其溶解, 缓缓加入浓硝酸 5ml 振荡均匀, 放入 75℃ 水浴中回流 20min。与标准生育酚红试样相对照, 利用薄层色谱和吸收光谱可以证实维生素 E 已全部转化为生育酚红^[7]。冷却后转移至 100ml 容量瓶中, 用 95% 乙醇稀释至刻度, 溶液避光保存于 4℃。胶丸试样同样按此法处理。

1.2.3 伏安测定

移取 10ml 含一定量生育酚红的 89% 乙醇-1.2mol·L⁻¹ HNO₃ 的电解质溶液, 通入氮气除氧 5min。插入碳糊电极, 开始搅拌, 在电路开路的情况下开始富集, 计时到一定时间后, 停止搅拌 15s 后, 以一定的扫速在 -0.2~+0.7V 间进行负向线性扫描或循环扫描, 记录结果。空白液中的伏安测定在同样条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 生育酚红在碳糊电极上的循环伏安行为

以碳糊电极为工作电极, 生育酚红的循环扫描伏安曲线, 见图 1。还原峰电位 $E_{pc} = +0.29V$, 氧化峰电位 $E_{pa} = +0.33V$, 连续扫描时, 还原峰及氧化

峰均升高。但在玻碳电极上, 峰电流依扫描次序明显降低, 峰形类似于扩散峰特有的 S 状, 见图 2。由图 2 可见生育酚红分子在碳糊电极上有明显的富集效应, 因此选择碳糊电极作为工作电极。

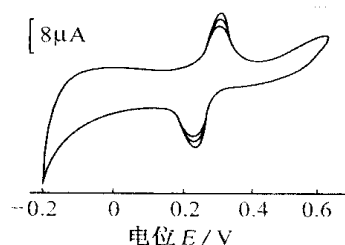


图 1 碳糊电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms at carbon paste electrode
1.2mol·L⁻¹ HNO₃-89% 乙醇溶液 (Alcoholic soln),
富集时间 (Time of preconcentration) 4min

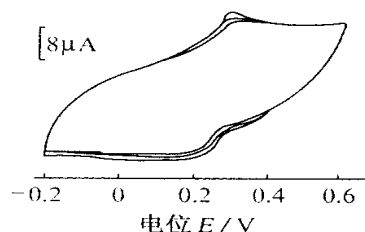


图 2 玻碳电极上的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms at glass carbon electrode
conditions same as in Fig. 1

从图 1 可以看出其峰电位的差值 $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ 随电位扫描速度的增加而增大, 在低扫速 ($< 40 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 时, $\Delta E = 30 \text{mV}$, $i_{pc}/i_{pa} = 1$, 阴阳支均呈现半对称尖峰状, 说明生育酚红的电极反应属准可逆电极过程。在较高扫速 ($> 300 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 时, i_{pc} 与 i_{pa} 的比值明显小于 1 且峰显著变宽, 将 $\lg i_{pc}$ 对 $\lg i_{pa}$ 作图得一直线, 其斜率为 0.9, 这说明生育酚红分子在碳糊电极上有吸附。

2.2 生育酚红在碳糊电极上的萃取机理

利用介质交换试验进一步验证了生育酚红在碳糊电极的富集过程, 将几只相同的电极浸入搅拌下浓度为 $5.97 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品溶液中, 富集不同时间, 将电极取出, 用二次水淋洗置于空白溶液中, 记录伏安曲线, 如图 3 所示, 峰高随着浸入样品溶液的时间增加而增加, 证明了碳糊电极中生育酚红浓度随着与样品接触时间增长而增加。矿物油组成的碳糊电极显示了相似的富集过程, 相反在玻碳电极上没有观察到这种富集效应(图 4)。这些结果表明富集过程中, 生育酚红萃取到碳糊电极内部而不仅

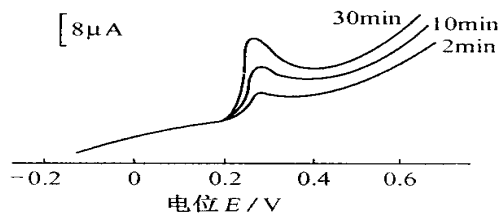


图3 生育酚红线性循环伏安扫描曲线

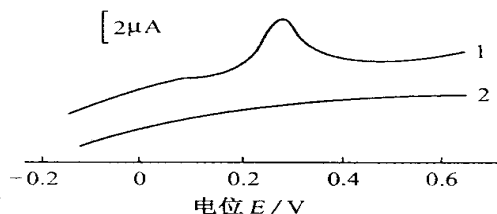
Fig. 3 Linear sweep voltammetry after soaking with different time
扫描速度(Scanning speed) $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 

图4 在不同电极上的伏安响应

Fig. 4 Voltammetric response at different electrode

1. 碳糊电极(Carbon paste electrode) 2. 玻碳电极(Glassy carbon electrode); 条件同图3(Conditions same as in Fig. 3)

仅是吸附在电极表面,导致洗脱困难。

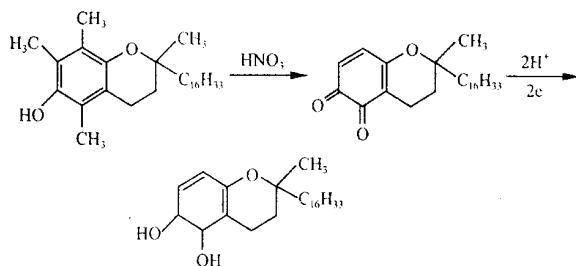
碳糊电极中硅油的含量将明显影响富集效果,随着硅油含量(质量比)增加为 28%, 40%, 52%, 生育酚红峰电流也相应增加为 2.1, 3.7, 5.0 μA (生育酚红为 $3.65 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 89% 乙醇- $1.2 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 介质, 开路富集 4min, 扫速 $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 除特别指明外, 碳糊电极中硅油含量一般为 40%。

2.3 生育酚红的电极反应机理研究

低扫速时, 生育酚红电极反应为准可逆电极过程, $\Delta E = 30\text{mV}$, 根据可逆电极反应特征, $\Delta E = 0.059 \cdot 2/n$, $n=2$ 。

对于有 H^+ 参与的电极反应 $E = E^0 - 2.303mRT/pH/nF$, n 为电子转移数, m 为参与反应的 H^+ 个数, 结合试验结果, 计算 $m=2$, 因此生育酚红的电极反应为 $2e$ 、 2H^+ 参与的准可逆电极过程。

利用红外光谱进一步研究了生育酚红电化学还原反应机理, 生育酚红在乙醇介质中的红外吸收光谱在 1738cm^{-1} , 1766cm^{-1} 有两个吸收较强的羰基吸收峰, 在 3000cm^{-1} 以上无强吸收峰。工作电极电位控制在 0.0V , 将生育酚红溶液电解 1h 后, 测得其在 1738cm^{-1} , 1766cm^{-1} 的两个羰基吸收峰明显减弱, 而在 3580cm^{-1} 出现一个较强而宽的吸收峰, 根据吸收峰的变化可确定生育酚红的电解还原产物, 推测整个反应机理如下:

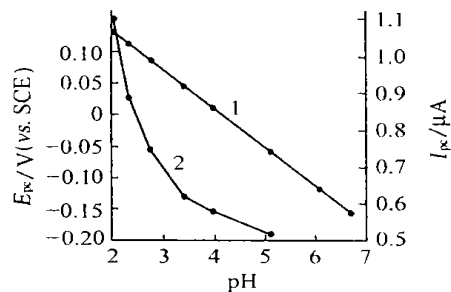


2.4 试验条件的选择

利用石蜡油、矿物油、硅油分别作为碳糊电极的有机相进行了试验, 结果表明, 硅油制成的碳糊电极具有机械性能好、灵敏度高、低背景电流等优点。

按试验方法进行溶出电位的选择, 结果表明, 生育酚红的富集速度在 $-0.2 \sim +0.7\text{V}$ 之间与碳糊电极的电位无关, 当电池开路富集时可得到同样的灵敏度, 因此选择开路富集。

溶液的 pH 是影响富集过程平衡状态和速度以及电极反应速度的关键因素。pH 对峰电流和峰电位的关系见图 5, 峰电流 i_p 随溶液 pH 的增加而降低, $\text{pH} > 7$ 时不再有峰产生。峰电位随溶液 pH 增加而线性负移, 每增加一个 pH, E_{pc} 、 E_{pa} 均负移 60mV , 其关系符合: $E_{pc} = 0.2535 - 0.06018\text{pH}$ 。

图5 pH对峰电位 E_{pc} (1)和峰电流 I_{pc} (2)的影响Fig. 5 The influence of pH on E_{pc} and I_{pc} 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ -乙醇溶液(Calcoholic solⁿ)

为了提高试验的灵敏度及测量方便, 选用 HNO_3 为支持电解质, 虽然背景电流略微增加, 但峰电流显著增大。同时随着乙醇含量的增加, 生育酚红的溶解度增大, 灵敏度提高, 选用 $1.2 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 -89% 乙醇为支持电解质。

研究了生育酚红在碳糊电极上的富集时间与伏安响应的关系, 试验结果表明, 峰电流随富集时间增加而迅速增加, 当富集时间超过 4min 后, 电流增长缓慢, 这表明电极表面吸附达饱和。从富集效率考虑, 富集时间选择 4min。

2.5 分析应用

在 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ -89%乙醇介质中,开路富集 4min 后, i_p 与生育酚红(维生素 E)在 $3.00 \times 10^{-5} \sim 9.88 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间呈线性关系,用最小二乘法求得回归方程 $i_p (\mu\text{A}) = -8.38 \times 10^{-7} + 0.01523c$, $r=0.9993$,检出限为 $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,可与文献[8]利用微分脉冲伏安法相比。

试验中,被测组分在开路下进行富集,常见的金属离子不能在电极上沉积,因此有效避免了溶出伏安法中微量金属共沉淀所产生的干扰,而在 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ -89%乙醇介质中,维生素 E 可能共存的杂质,如苯酚和对苯酚存在量很少,不足以产生干扰,在生育酚红的溶出峰电位下无其它峰干扰。

取维生素 E 胶丸,试样的处理与上述样品处理过程类似,在最佳测定条件下进行伏安测定,两批样品经过 5 次平行测定,分别测得样品中平均含量为 23.9%, 23.6%, 标准偏差为 2.2%, 2.3%。在 5ml 含 $0.436 \mu\text{g}$ 维生素 E 样品中,加入 $0.477 \mu\text{g}$ 标准溶液,用底液定容至 10ml,平行测定 6 次,得到平均回收率为 98%。结果表明,利用碳糊电极萃取伏安法测定维生素 E,简化前期处理和分离,是一种简单、快速、灵敏度较高的测定方法。

参考文献:

- [1] Mcibride D H, Evans H D. Rapid Voltammetric Method for the Estimation of Tocopherols and Antioxidants in Oils and Fats[J]. Anal Chem, 1973, 45: 446.
- [2] 许之瑾,施清照,吕荣三. 积分脉冲极谱法测定油中的维生素 E 及生育酚电极机理研究[J]. 电分析化学, 1989, 28 (3): 78.
- [3] Atuma S S, Lindquist J. Determination of Tocopherols by Use of a Newly Developed Carbon Paste Electrode[J]. Analyst, 1973, 98: 886.
- [4] Wang J, Freiha B A. Extractive Preconcentration of Organic Compounds at Carbon Paste Electrode [J]. Anal Chem, 1984, 56: 849.
- [5] Wang J, Deshmukh K, Bonakdar M. Solvent Extraction Studies with Carbon Paste Electrode [J]. J Electroanal Chem, 1985, 194: 339.
- [6] Zoulis N E, Efsthathiou C E. Voltammetric Determination of N-alkylated Anilines by Adsorption / Extraction at a Carbon Paste Electrode[J]. Anal Chim Acta, 1988, 204: 201.
- [7] Connors K A. A Textbook of Pharmaceutical Analysis 3rd ed [M]. New York: John Wiley & Sons, 1982. 960~962.
- [8] 奚治文,方梅,田保民. 维生素 E 示差脉冲极谱法测定[J]. 分析化学, 1988, 16(4): 369.

(上接第 283 页)

溶液的 pH 在 2~8 的范围内变化,电极电位无明显变化,电极响应稳定。

2.2.7 电极的重现性及稳定性

用同一支纳米硫化银 PVC 膜电极,在室温 (25°C) 下,对 1×10^{-3} 和 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液连续重复测定 50 次,每次测定后用二次蒸馏水清洗电极,历时 48h,电极电位标准偏差为 0.7mV。

2.2.8 纳米硫化银 PVC 膜电极与非纳米硫化银 PVC 膜电极的性能比较

在试验中,用 AgNO_3 水溶液与 Na_2S 水溶液直接合成的硫化银粒子为 5 000nm 以上,用此硫化银制备 PVC 膜电极,并对电极进行性能测试,测得电极的响应曲线的平均斜率为 40.5。同纳米硫化银的 PVC 膜电极相比,非纳米硫化银电极的响应斜率远低于纳米硫化银膜电极的斜率 (53 ± 1),由于电极的制作及测试条件均相同,非纳米硫化银膜电极的斜率过低,是受到活性物质硫化银粒径的影响。

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社, 1994. 30~46.
- [2] 薛群基,徐康. 纳米化学[J]. 化学进展, 2000, 12(4): 431.
- [3] 杜伟仿,杜海清. 低温合成纳米材料及结构表征[J]. 无机化学学报, 1996, 12(1): 7.
- [4] 王九,陈波水,侯滨,等. 硫化铜纳米粒子的多种制备方法[J]. 无机化学学报, 2001, 17(2): 275.
- [5] CUI Hai-ning, ZHANG Hong-jie, SHI Quan-xi. Preparation and Photoluminescence Study of Ultrafine Cadmium Sulfide Particles, Journal of Materials [J]. Science Letters, 1998, 17: 913.
- [6] Zhao X K, Yang J, Mc Cormick L D, et al. Epitaxial Formation of PbS Crystals under Arachidic Acid Monolayers[J]. J Phys Chem. 1992, 96: 9933.
- [7] Qian Yitai, Su Yi, Xie Yi, et al. Hydrothermal Preparation and Characterization of Nanocrystalline Powder of Sphalerite [J]. Materials Research Bulletin, 1995, 30(5): 601.