

# 用电位滴定法测定蔬菜中维生素C的含量

曾璧容 蒋佩弦 孙秀廷

(中国科学院南京土壤研究所)

蔬菜含有各种矿质元素和维生素,其中维生素C(又称抗坏血酸)对人体健康尤为重要。目前测定维生素C所采用的方法是靠颜色的变化来判别终点,有它的缺陷性。因蔬菜提取后的汁液带有各种不同的颜色,滴定终点难以判别,从而影响测定的正确性。但目前还没有一种理想的脱色剂,既能脱色,又不影响维生素C的测定结果。为此,我们对维生素C的测定方法进行了改进,建立了蔬菜(或水果)维生素C的电位滴定法。

## 一、测定方法

### (一)主要仪器

1. 电动高速组织捣碎机; 2. 电动离心机(5000转/分); 3. 电动搅拌机; 4. pH5—3型酸度计; 5. 氧化还原电极(铂丝或铂片)、饱和甘汞电极; 6. 半微量滴定管。

### (二)主要试剂

1. KI溶液60g/L; 2. 淀粉指示剂10g/L; 3. 草酸液温10g/L、20g/L;

4. 0.0030mol/L  $KIO_3$  标准溶液: 称取0.3568g经105℃烘2小时的 $KIO_3$ (分析纯)溶于水,定容至100ml,此为0.1mol/L  $KIO_3$  贮备液。使用时稀释至0.0030mol/L  $KIO_3$ ;

5. 抗坏血酸标准溶液: 0.01g抗坏血酸(分析纯)溶于20g/L草酸溶液,并用此草酸溶液稀释定容至100ml,此溶液约含0.1mg/ml抗坏血酸,贮于棕色瓶中,备用。

标定: 吸取5ml抗坏血酸溶液,加入10g/L的草酸溶液20ml,60g/L的IK溶液0.5ml和10g/L淀粉指示剂5滴,用0.0030 mol/L标准 $KIO_3$ 溶液滴定至浅兰色,即为终点。计算抗坏血酸标准溶液的浓度。

$$\text{抗坏血酸标准溶液浓度 (g/L)} = \frac{MV_1 \times 176}{2V_2}$$

式中: M——所用 $KIO_3$ 标准溶液的浓度(mol/L);

$V_1$ ——所用 $KIO_3$ 标准溶液的体积(L);  $V_2$ ——所取抗坏血酸的体积(L); 176——抗坏血酸的克分子量(g); 2—— $KIO_3$ 与抗坏血酸的反应比。

6. 2.6——二氯靛酚标准溶液: 称取0.05g 2.6——二氯靛酚钠盐溶于约200ml含有0.052g  $NaHCO_3$ (分析纯)的温水中,待冷却后用水稀释至250ml,过滤于棕色瓶中,现用现配。

标定: 吸取5ml已标定的抗坏血酸,置于100ml高型烧杯中,加入10g/L草酸20ml,放入一枚磁性搅拌棒,置于电动磁力搅拌器上,插入电极,开始滴定,到达终点记下耗去土

本工作得到刘志光先生的帮助,特此致谢。

2,6-二氯靛酚的ml数,计算每ml 2,6-二氯靛酚溶液相当于抗坏血酸的mg数即滴定度T(具体见操作步骤3)。

$$T(\text{mg/ml}) = \frac{C \times V_1}{V_2}$$

式中: C和 $V_1$ ——所用抗坏血酸标准溶液的浓度(mg/ml)和体积(ml);  $V_2$ ——消耗2,6-二氯靛酚的体积(ml)。

### (三)操作步骤

1. 样品制作: 将新鲜蔬菜样品洗净晒干,用不锈钢刀切成细块,随机取样称取50—100g鲜样,放入电动捣碎机中,加入等重量的20g/L草酸溶液,快速捣碎1分钟,将样品打成均匀的浆状;

2. 离心、滤过: 将浆液置于高速离心机内,离心3分钟,使浆液分层,用脱脂棉过滤,滤液备用;

3. 吸取5ml滤液于100ml高型烧杯中,加入10g/L草酸20ml,放入磁性搅拌棒一枚,置于电动磁力搅拌器上,插入已与酸度计联结好的铂丝或铂片的氧化还原电极和甘汞电极,开动搅拌器和酸度计,记下起始电位mV数,开始滴定。最初滴定速度可快些,因为最初阶段电位的变化不大,快到终点时,电位开始跳跃,此时滴定速度需放慢,大约每隔15秒钟1滴,到电位不再变化,即到达终点,记下耗去的2,6-二氯靛酚的ml数;

4. 空白试验: 除不加样品外,其他步骤与待测液相同。

### (四)结果计算

$$VC(\text{mg}/100\text{g}) = \frac{(a-b) \times T}{W} \times 100$$

式中: a—滴定样品溶液所消耗的2,6-二氯靛酚溶液的数; b—空白试验所消耗的2,6-二氯靛酚溶液的数; T—2,6-二氯靛酚溶液的滴定度,即每ml溶液相当于抗坏血酸的mg数(mg/ml); W—滴定时所吸取的滤液相当于样品的重量(g)。

### (五)注意事项

1. 草酸溶液应置于暗处,以免产生过氧化物;

2. 2,6-二氯靛酚不宜贮存过久,否则会发生分解,从而使终心不明显,应现用现配;

3. 用指示电极的电位来代替指示剂的变色,避免了颜色带来的干扰。为了避免样品中可能有其他还原性杂质使2,6-二氯靛酚还原,故滴定终心的电位应保持在15—30秒内不变为准。若用自动滴定仪测定,操作会更方便。

## 二、结果与讨论

### (一)方法选择

测定维生素C的方法有多种,包括容量法、比色法、荧光光度法、电位法和紫外分光光度法等,其中以2,6-二氯靛酚滴定法的操作比较简便。2,6-二氯靛酚除了具有酸-碱指示剂的特性外,还具有氧化-还原指示剂的特性,即在氧化态时呈深兰色(碱性介质中)或浅红色(酸性介质中),还原态时为无色。因此,用2,6-二氯靛酚的标准溶液滴定蔬菜样品的酸性浸提液至刚变成浅红色为止,由滴定量计算出样品中维生素C的含量。

蔬菜汁液中的维生素C暴露在空气中易被氧化，很不稳定，而在酸性介质中不易被氧化，而在酸性介质中不易被氧化，比较稳定。本法采用草酸作提取剂，稳定性较好且价廉易得。若蔬菜汁液中  $Fe^{2+}$  含量较高时，加色入邻啡罗啉作隐蔽剂，即能消除  $Fe^{2+}$  的干扰。

蔬菜经草酸浸提后的汁液带有各可种不同的颜色用肉眼很难判别浅红色的终点，目前又无既能脱色、又不吸持维生素C的脱色剂，为此，我们采用了氧化—还原电位滴定法。

### (二) 氧化还原电位滴定法的特点

该法是用指示电极的电位突跃来代替指示剂的变色，以指示滴定终点的到达，只要选好突跃点，就能获得较高的精度。从维生素C的滴定曲线(图1)可以看出，当不断滴入2,6-二氯酚时，其氧化还原反应不断在进行，由于维生素C逐渐被氧化，其电位有所上升，但变化不大，直到溶液中还原态维生素C剩下很少即快要到达终点前，滴加1滴2,6-二氯酚电位开始明显增加，当到达终点时，加下1滴2,6-二氯酚，电位开始明显增加，当到达终点时，加下1滴2,6-二氯酚，电位就发生急剧的变化，形成一个突跃。如果继续加入2,6-二氯酚，因还原型维生素C已被作用完，电极电位只受介质中2,6-二氯酚的影响

电位变化很慢，曲线呈S形(图1)。实际上，滴定终点是根据  $\Delta E/V$  的最大值来确定的。在滴定无颜色干扰的蔬菜提取液和标准维生素C溶液时，可以清楚的看到浅红色的滴定终点同电位滴定法中的电位突跃点正好吻合，其2,6-二氯酚的滴定量一致(表1)。

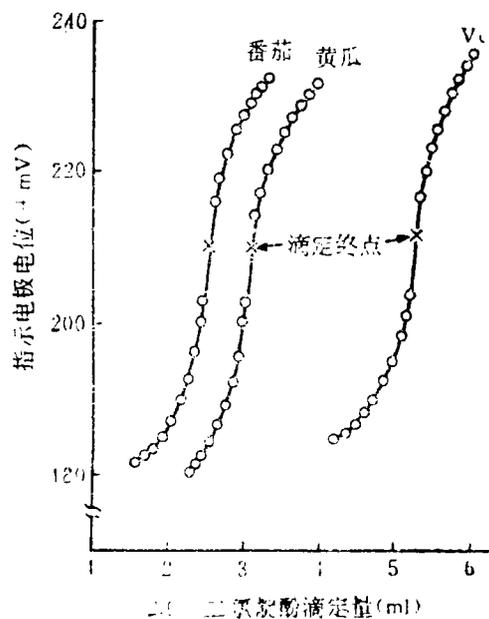


图1 VC氧化还原电位滴定曲线

表1 各种蔬菜和桔子提取液中VC的电位滴定法和指示剂法的比较

果蔬名称	浸提液颜色	滴定终点颜色判别难易	滴定量(ml)	
			电位法	指示剂法
标准Vc	无色	易	5.30	5.30
紫包菜	紫红色	难	22.05	--
青菜	黄绿色	易	13.40	13.40
芹菜	翠绿色	难	3.35	--
花菜	乳白色	较易	19.60	19.60
番茄	桔红色	难	3.35	--
黄瓜	黄绿色	易	3.40	3.40
菠菜	深绿色	难	10.45	--
甜椒	绿色	难	38.70	--
桔子	桔黄色	难	8.60	--

### (三) 维生素C的回收试验

在不同的蔬菜浸提液中加入维生素C标准液(0.0792mg/ml)1ml，测得的回收率为97.5—100%，平均为99.4%(表2)，说明用电位滴定法测定蔬菜维生素C比较可靠。

### (四)、 $Fe^{2+}$ 的干扰

蔬菜中 $Fe^{2+}$ 的存在，也能使2,6-二氯酚还原，从而使维生素C的测定值偏高，加入隐蔽剂邻啡罗啉可消除 $Fe^{2+}$ 的影响(表3、4)。一般蔬菜中 $Fe^{2+}$ 的含量并不高，对维生素C的测定没有多大干扰，当 $Fe^{2+}$ 超过一定含量时，会使测定结果偏高，加入1—2ml 0.1%邻啡罗啉即可消除 $Fe^{2+}$ 的干扰。

表2 维生素C的回收率

果蔬	未加标准Vc时消耗DCLPI ml数(B)	加入标准Vcmg数	加入标准VC消耗DCLPIml数(A)	A-B	VC回收量(mg)	VC回收率(%)
番茄	2.45	0.0792	3.50	1.05	0.0792	100
包菜	15.00	0.0792	16.03	1.03	0.0773	97.5
黄瓜	3.10	0.0792	4.15	1.05	0.0792	100
桔子	8.60	0.0792	9.65	1.05	0.0792	100

\* DCLPI——2,6-二氯酚

表3 Fe<sup>2+</sup>对标准维生素C测定的影响

标准维生素C中加入溶液Fe <sup>2+</sup> 量(ug)	DCLPI滴定量(ml)	加入邻啡罗啉后DCLPI滴定量(ml)
0	6.05	6.05
4	6.05	6.05
8	6.05	6.05
20	6.30	6.00
50	6.60	5.95
100	7.10	5.95

表4 测定黄瓜维生素C时邻啡罗啉对Fe<sup>2+</sup>的隐蔽效果

加入标准Fe <sup>2+</sup> 量(ug)	维生素C的mg/100g	
	未加邻啡罗啉	加入邻啡罗啉
0	7.00	7.00
20	7.29	7.00
50	7.78	7.00
100	8.75	7.13

### (五)提取剂的选择

蔬菜中还原型维生素C的提取必须用酸性稳定剂,其pH值越小,稳定性越大。草酸和醋酸都是酸性稳定剂,但草酸pH(1.24)比醋酸(2.28)低,其效果比醋酸好(表5),因此应选择草酸作稳定剂。

表5 两种提取剂的比较

提 蔬	滴 定 时 间											
	11:00					14:00						
	加维 生素 准C (mg)	DCLPI滴定量(ml)		VC 回 收 量 (mg)	VC 回 收 率 (%)	加维 生素 准C (mg)	DCLPI滴定量(ml)		VC 回 收 量 (mg)	VC 回 收 率 (%)		
取 剂 菜		加维 入生 标素 准C (A)	未维 加生 标素 准C (B)	A-B			加维 入生 标素 准C (A)	未维 加生 标素 准C (B)	A-B			
草 黄 瓜	0.0950	4.50	3.25	1.25	0.0958	100.8	0.0959	4.35	3.15	1.20	0.0919	97.0
草 芹 菜	0.0950	4.60	3.35	1.25	0.0958	100.8	0.0959	4.45	3.25	1.20	0.0919	97.0
醋 黄 瓜	0.1320	3.90	2.35	1.55	0.1218	92.3	0.1320	3.40	1.95	1.45	0.1140	86.0
醋 芹 菜	0.1320	4.00	2.60	1.40	0.1100	83.4	0.1320	3.70	2.20	1.50	0.1179	89.0

## 四、结 论

1. 用电极电位测定蔬菜维生素C,能排除溶液中各种颜色干扰,滴定终点易判别,从而提高测定结果的精度,且省时、省力。

2. 一般蔬菜中Fe<sup>2+</sup>含量不高,对测定维生素C没有干扰。少数蔬菜Fe<sup>2+</sup>含量较高,可加入1—2ml 0.1%邻啡罗啉隐蔽。

3. 用草酸作蔬菜维生素C的提取剂较好。

### 参 考 文 献

[1]中国土壤学会农业化学专业委员会编,土壤农业化学常规分析方法,科学出版社,1984。

[2]分析化学(下册),高等教育出版社,1959。

[3]M.B 郑可白著,食品化学分析,轻工业出版社,1959。

[4]南京植物研究所编著,植物成分测定,江苏人民出版社,1960。