

2003-11-28

## Determination of Cystine by Second Order Differential Simple Oscillographic Voltammetry

Fu-Fang TAO

Jian-Bin ZHENG

---

### Recommended Citation

Fu-Fang TAO, Jian-Bin ZHENG. Determination of Cystine by Second Order Differential Simple Oscillographic Voltammetry[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(4): 471-474.

DOI: 10.61558/2993-074X.1535

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss4/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

研究简报 ·

文章编号: 1006-3471(2003)04-0471-04

# 胱氨酸的二次微分简易示波伏安法测定

陶福芳, 郑建斌\*

(西北大学电分析化学研究所, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 利用胱氨酸在 NaOH 底液中产生灵敏切口的示波特性, 建立了测定胱氨酸片剂中胱氨酸含量的二次微分简易示波伏安法, 其校正曲线的线性范围为  $2.5 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-5}$  mol/L, 检出限为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L. 以  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 胱氨酸为例, 5 次测定结果的相对标准偏差为 1.8%. 该法具有分析速度快, 仪器装置简单以及药片中的赋形剂不干扰测定等优点.

**关键词:** 示波分析; 简易示波伏安法; 胱氨酸

**中图分类号:** O 657.1

**文献标识码:** A

胱氨酸是氨基酸类药, 具有促进机体细胞氧化和还原的功能, 能使肝脏功能旺盛, 中和毒素, 促进白细胞增生. 临床可用于肝炎, 白细胞减少症, 湿疹以及各种中毒疾病等<sup>[1]</sup>. 由于胱氨酸 (RSSR) 在生理学研究中的重要性, 故其测定分析方法甚多, 如流动注射分析法<sup>[2]</sup>, 旋光法<sup>[3]</sup>和毛细管电泳法<sup>[4]</sup>等. 根据胱氨酸的电化学活性, 路纯明<sup>[5]</sup>, 张晓林<sup>[6]</sup>等进行了胱氨酸的单扫描示波极谱法测定以及胱氨酸与 Cd(II) 配合物的极谱吸附波研究. 本文利用胱氨酸在 0.2 mol/L NaOH 底液中于 -0.5 V (vs. SCE) 产生灵敏切口的示波特性, 用二次微分简易示波伏安法<sup>[7]</sup>测定了胱氨酸片剂中的胱氨酸含量, 获得了满意的结果.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

SR-071B 二踪示波器 (江苏扬中电子仪器厂), XD-22 低频信号发生器 (江苏宏泽电子设备厂), 78HW-1 型恒温磁力搅拌器 (杭州仪表电机厂). 二次微分简易示波伏安装置由本实验室自装<sup>[8]</sup>. 采用三电极系统: 悬汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极.

$2.500 \times 10^{-3}$  mol/L 胱氨酸标准液: 准确称取胱氨酸对照品 0.0300 g (第二军医大学政翔医用科技化学试剂研究室) 经溶解后, 用少量 0.2 mol/L NaOH 溶液调整 pH = 8.2 左右, 再转入 50 mL 容量瓶中定容.

胱氨酸药样 (批号: 0102001 山西汾河制药厂). 其余试剂均匀分析纯.

收稿日期: 2002-10-12, 修订日期: 2003-05-04

\* 通讯联系人, Tel: (86-29) 8302077, E-mail: zhengjb@nwu.edu.cn

国家自然科学基金 (20275030), 教育部科学技术研究重点项目 (0287), 教育部高等学校骨干教师资助计划项目 (GG-150-71006-2877), 陕西省教育厅专项科研基金 (01J K076) 资助

## 1.2 实验方法

于烧杯中盛入 50 mL 0.2 mol/L NaOH 底液,插入电极,调节合适的搅拌速度,接通电路,调节交,直流电流使底液  $E-t$  曲线正,负两端的时滞长度相等(时滞百分比在 65%~75%之间),以获得一个两端亮点同样清晰的  $dE/dt \sim E$  示波图,然后转换成二次微分简易示波伏安图.再加入一定量的  $2.500 \times 10^{-3}$  mol/L 胱氨酸标准溶液,用限幅电路法测量胱氨酸在  $dE/dt-E$  波图上的切口深度和二次微分简易示波伏安曲线上的峰高<sup>[9]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 底液的选择

按实验方法,分别试验了胱氨酸在  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , 丁二酸,  $NaAc-HAc$  (pH 4.7),  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $LiCl$ ,  $NH_4Ac$ ,  $NaAc$ ,  $NH_3-NH_4Cl$ , 硼砂,  $NaOH-KH_2PO_4$  (pH 13),  $NaOH$ ,  $KOH$  等 14 种底液中的示波行为,发现胱氨酸在  $NaOH$ ,  $KOH$  和  $NaOH-KH_2PO_4$  (pH 13) 等强碱性底液中于  $dE/dt-E$  示波图上阴极支 -0.5 V 处有一切口产生,其中以 0.2 mol/L  $NaOH$  溶液作底液的切口灵敏度最高,稳定性最好,线性范围最宽.图 1 给出与其对应的二次微分简易示波伏安图.

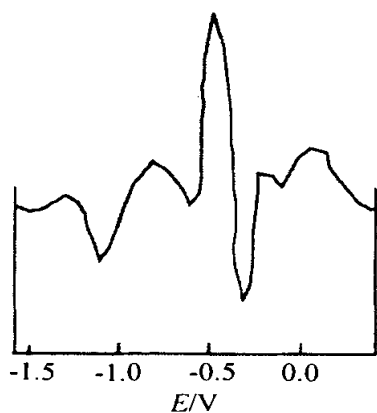


图 1  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 胱氨酸在 0.2 mol/L NaOH 底液中的二次微分简易示波图阴极支

Fig. 1 The cathodic branch of second order differential simple oscillogram of  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L cysteine in 0.2 mol/L NaOH

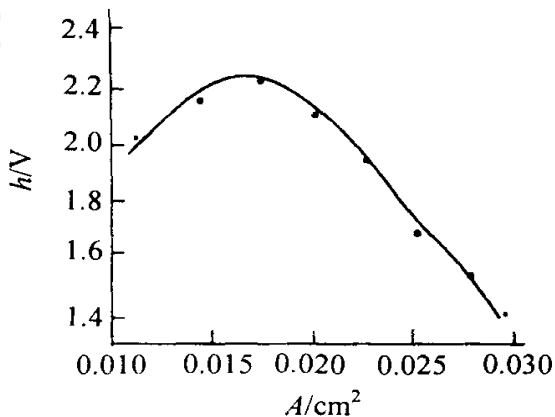


图 2 悬汞电极面积对胱氨酸二次微分简易示波峰高的影响

Fig. 2 Influence of Hg electrode area on peak height at second order differential simple oscillogram of cysteine

### 2.2 电极面积的影响

关于悬汞电极面积对胱氨酸二次微分峰高的影响如图 2 所示.图中,当悬汞电极面积为  $0.0170 \text{ cm}^2$  时,峰高  $h$  最大,于其左右则随电极面积的减小或增大相应减小.实验表明,当汞滴面积太小时,示波图不稳定,面积太大则汞滴会因抖动而易脱落.为此,本实验选取面积为  $0.0170 \text{ cm}^2$  的悬汞电极作为工作电极,以期对胱氨酸含量的测定达到较高的灵敏度,较宽的线

性范围和较好的准确度。

### 2.3 交流电流频率的影响

按实验方法,在 10~90 Hz 范围内试验了  $dE/dt-E$  示波图测定胱氨酸相对切口深度随交流电频率的变化,实验发现:当交流电频率较小时,灵敏度较高,但示波图整体跳动较大,给测定带来不便;当交流电频率处在 30~70 Hz 范围内时,胱氨酸相对切口深度随频率变化较小,且示波图比较稳定。本实验中,选择 50 Hz 的交流电流作为极化电流。

### 2.4 稳定性

按实验方法,测定胱氨酸在二次微分简易示波伏安图上峰高随放置时间的变化。实验发现,胱氨酸一经加入底液中,峰高立刻达到稳定且在搅拌条件下放置 2 h 保持不变。这表明:在示波伏安图上,胱氨酸峰高的稳定性良好。

### 2.5 干扰物质的影响

按实验方法分别测定了淀粉、糊精、硬酯酸镁等药片中的赋形剂以及一些常见无机离子、氨基酸等对胱氨酸测定的干扰。在含有  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 胱氨酸的 0.2 mol/L NaOH 底液中,当胱氨酸测定的相对误差小于  $\pm 5\%$  时,下列物质不干扰的倍数为:淀粉 20 倍,糊精 12 倍,硬酯酸镁 10 倍,L-半胱氨酸 0.125 倍,精氨酸和赖氨酸 5 倍,脯氨酸 10 倍, $Cd^{2+}$  0.2 倍, $Cu^{2+}$  1 倍, $Pb^{2+}$  2 倍, $Co^{2+}$  5 倍, $Ba^{2+}$  倍和  $Zn^{2+}$  14 倍, $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  30 倍, $Ca^{2+}$  30 倍, $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  50 倍, $Cl^{-}$  3000 倍。

### 2.6 校正曲线,检出限和相对标准偏差

按实验方法,绘制了 0.2 mol/L NaOH 底液中胱氨酸测定的校正曲线。其线性范围为  $2.5 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-5}$  mol/L,回归方程为  $h(V) = 2.531 + 3.802 \times 10^4 C(\text{mol/L})$ ,线性相关系数  $r = 0.9976$ ,检出限为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L,对  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 胱氨酸,5 次测定结果的相对标准偏差为 1.8%。

### 2.7 样品测定

取胱氨酸药片 5 片,研成细粉,准确称取其 1/5 量,用少量水溶解后转入 50.0 mL 容量瓶中。为保证胱氨酸充分溶解,加入少量 0.2 mol/L NaOH 溶液调节 pH = 8.2 左右,再用水稀释到刻度。采用校正曲线法对样品中的胱氨酸含量进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 二次微分示波伏安法测定药片中胱氨酸含量结果

Tab. 1 Determination results of the cystine in tablet with second order differential simple oscillographic voltammetry

Nominal content/ mg	Found/ mg	Average/ mg	RSD/ %	Standard added/ mg	Found/ mg	Recovery/ %
50	48.56	50.23	2.6	1.46	1.45	99.0
	51.67			1.59	1.62	102.0
	51.28			1.57	1.60	101.4
	50.39			1.48	1.47	99.3
	49.27			1.65	1.67	101.3

实验结果表明:本文方法具有简便直观,仪器装置简单,且测定时不必滤除赋形剂等物质的优点.

## Determination of Cystine by Second Order Differential Simple Oscillographic Voltammetry

TAO Fu-Fang, ZHENG Jian-Bin\*

(*Institute of Electroanalytical Chemistry, Northwest University, Xian 710069, China*)

**Abstract:** In 0.2 mol/L NaOH, cystine can cause a sensitive incision at -0.5 V (vs. SCE) of cathodic branch of  $dE/dt-E$  curve or second order differential simple oscillogram. Based on the oscillographic characteristic, second order differential simple oscillographic voltammetry was applied to the determination of cystine in tablet. The linear range and the detection limit for determination of cystine were  $2.5 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-5}$  mol/L and  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L, respectively. The relative standard deviation for  $2.000 \times 10^{-5}$  mol/L cystine was 1.8% ( $n=5$ ).

**Key words:** Oscillographic analysis, Second order differential simple oscillographic voltammetry, Cystine

### References:

- [1] Zhao G J. Encyclopedia of Chinese Chemical Physics. (Second edition) [M]. Peking: New times publishing company, 1999. 717.
- [2] Ci Y X, Tie J K, Wang Q W, et al. Flow injection and liquid chromatographic postcolumn detection of amino acids by mimetic peroxidase catalyzed chemiluminescence reaction[J]. Anal. Chim. Acta, 1992, 269(1): 109 ~ 114.
- [3] Hu K S, Li C Z. Quantitative determination of cystine by optical method[J]. Shengyang Yiyao (in Chinese), 1994, 9(4): 11 ~ 12.
- [4] Engstrom A, Andersson P E, Josefsson B, et al. Determination of 2-(9-anthryl) chloroformate-labeled amino acids by capillary electrophoresis and liquid chromatography with absorbance or fluorescence detection [J]. Anal. Chem., 1995, 67(17): 3018 ~ 3022.
- [5] Lu C M, Zhang X L. Study on the determination of cystine by single-sweep oscillographic polarography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 1994, 13(6): 49 ~ 51.
- [6] Zhang X L. Study on the polarographic absorptive wave of the complex of cystine and cadmium ( ) [J]. Physical Testion and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 1998, 3(7): 313 ~ 314.
- [7] Cheng B. Compare of quantitative determination method of cystine and cystine in tablet [J]. Journal of Chinese Biochem. Medicaine, 1996, 17(1): 20 ~ 21.
- [8] Zheng J B, Zhang X Q, Gao M, et al. A study on multi-order semidifferential oscillographic chronopotentiometric instrument [J]. Instrumentation Science & Technology, 2000, 28(5): 403 ~ 411.
- [9] Gao H. Oscillographic Titration [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1990. 35 ~ 37.