

用测定电导率控制重蒸馏水质量的讨论

浙江开化泰康制药厂 王 苏

药厂和制剂单位在连续生产重蒸馏水过程中,为确保质量,需定时对水质进行化学分析。尤其对于生产中容易不合格的项目如: pH 值、氯化物、氨等,需定时进行检测。为能及时得到数据,有些单位采用测定电导率的方法来控制水质。重蒸馏水的电导率为 $2 \sim 1 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ (比电阻为 $50 \sim 100 \text{ 万}\Omega \cdot \text{cm}$), 一般控制在 $1 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 左右,但都是经验值^[1]。我们通过一些实验分析及理论计算,将蒸馏水的 pH 值、氯化物和氨这三个项目的药典标准与电导率的关系进行了探讨,供有关单位参考。

一、水溶液理论电导率计算公式

已知水中各种离子浓度,可用下述公式求出其电导率:

$$x_i = \sum n_i V_i x_{oi}^{[2]}$$

式中: x_i —水溶液中含 i 离子的电导率 (Ω^{-1}/cm);

n_i —每毫升溶液中所含 i 离子的数目 (mol/ml);

V_i — i 离子的化合价;

x_{oi} — i 离子的当量电导 (或称之为等价电导系数)。即在 1 cm^3 溶液中含有 1 克当量电解质时的电导率。下表为 25°C 时,水溶液中有关离子的当量电导值:

离 子	H^+	Na^+	NH_4^+	OH^-	Cl^-
x_{oi}	349.80	50.11	73.40	197.60	76.34

二、pH 值

药典规定注射用水 pH 值为 $5.0 \sim 7.0$ ^[3]。

当 $\text{pH} = 5.0$ 时, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。水的离子积 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$, 则 $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ M}$, 由于 $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ M}$, 离子浓度很小, x_{OH^-} 的电导率可略去不计。将氢离子浓度代入公式得:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}^+} &= n_{(\text{H}^+)} V_{(\text{H}^+)} x_{o(\text{H}^+)} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-5}}{1000} \times 1 \times 349.80 \Omega^{-1}/\text{cm} \\ &= 3.50 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}。 \end{aligned}$$

同理,蒸馏水 $\text{pH} = 7.0$ 时, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, 代入公式, 求出其电导率为 $0.055 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 。

由上可知, 当蒸馏水 pH 值在 $5.0 \sim 7.0$ 之间时, 其电导率在 $3.50 \sim 0.055 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 之间。当然如果 pH 值略大于 7 时, 其电导率仍可能在此范围, 但通常情况下, 由于蒸馏水和空气中二氧化碳接触后会产生 H_2CO_3 , 故其 pH 值一般都要小于 7。

三、氯化物

1. 氯化物的理论检出浓度

药典规定: 取蒸馏水 50ml, 加硝酸 5 滴与硝酸银试液 1ml, 不得发生浑浊^[3]。

其离子反应方程式为 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ 50ml 蒸馏水加入 1ml N/10 硝酸银试液时

$$[\text{Ag}^+] = 1.96 \times 10^{-3} \text{ M}$$

又 AgCl 的溶度积 $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.80 \times 10^{-10}$ ^[4] 则不出现 AgCl 沉淀时 Cl^- 的饱和浓度为

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{1.80 \times 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.80 \times 10^{-10}}{1.96 \times 10^{-3}} \\ &= 0.92 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

就是说当 Cl^- 浓度大于 $0.92 \times 10^{-7} \text{ M}$ 时, 就

有可能产生沉淀。

2. 现将氯化物的实际检出浓度和电导

率的关系, 有代表性的三组实验数据列表如下:

组别	I (蒸馏水)			II (去离子水)			III (蒸馏水)		
	药典法	实际电导率	理论电导率	药典法	实际电导率	理论电导率	药典法	实际电导率	理论电导率
空白	澄清	0.97	—	澄清	0.70	—	澄清	0.75	—
Ic	澄清	1.2	1.01	澄清	0.80	0.74	澄清	0.85	0.79
IIc	轻微乳光	1.3	1.15	澄清	0.85	0.88	澄清	0.90	0.93
IIIc	乳光	1.5	1.35	轻微乳光	0.95	1.06	轻微乳光	1.15	1.11

表中: 空白一指用该组的水作空白对照;

I。一指用该组水加入 NaCl, 使浓度为 $2.82 \times 10^{-7} \text{M}$;

II。一同上, NaCl 浓度为 $1.41 \times 10^{-6} \text{M}$;

III。一同上, NaCl 浓度为 $2.82 \times 10^{-6} \text{M}$;

药典法一指按药典蒸馏水顶下氯化物检查法检查, 其“澄清”与“乳光”均在药典灯^[6]下观察;

实际电导率一指用电导率仪 (DDS-11A 型, 上海第二分析仪器厂) 测得的电导率。其单位均为 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 。

理论电导率一指在该 NaCl 浓度时, 用公式求出 Na^+ 、 Cl^- 的电导率加上空白水实际测得的电导率。单位同上。

上表说明:

(1) 实际电导率和理论电导率基本相符, 说明实验操作误差较小。

(2) II。的 Cl^- 浓度为 $1.41 \times 10^{-6} \text{M}$ (不包括空白水带入的 Cl^-), 比前述理论检出浓度大 15.3 倍, 而按药典法检查 II、III 组溶液仍澄清。说明肉眼能观察到沉淀时的 Cl^- 浓度还要大于此值。

(3) 各组水在加入 NaCl 后按药典法检查, 溶液仍澄清时的最高电导率分别在 0.85~1.2 之间, 可见如果蒸馏水本身电导率在 1 左右时, 其 Cl^- 浓度一定低于上述浓度, 因为实际蒸馏水中不会象实验时那样人为地加

入氯化物。当其电导率在 1 左右时, 其他离子也将占有一定比例, 所以其氯化物浓度能在药典合格范围内。

四、氨

氨在水中的电离式是 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 由于蒸馏水中氨的浓度很低, NH_3 可认为完全电离成 NH_4^+ 。

在药典注射用水的氨检查项下, 对照液允许 NH_4^+ 的浓度是: 50ml 蒸馏水含氯化铵溶液 (氯化铵 31.5mg, 加无氨蒸馏水至 1000ml) 1ml^[3], 则 $[\text{NH}_4^+] = 1.18 \times 10^{-5} \text{M}$ 。

用公式求出 NH_4^+ 的电导率:

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{NH}_4^+} &= \frac{1.18 \times 10^{-5}}{1000} \times 1 \times 73.40 \\ &= 0.87 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}, \end{aligned}$$

再加上纯水本身最低电导率约 $0.055 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$, 则总电导率为 $0.93 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 。

综上所述, 可以看出如果蒸馏水的电导率在 $1 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以下时, 其 pH 值, 氯化物和氨均可在药典合格范围内。但如超过 $1 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 时, 亦并非说明水质不合格, 因为上述分析均按单项杂质限度考虑, 这时可依药典法复检为准。我们通过几年来在生产中用电导率控制水质的实际测定, 重蒸馏水电导率基本都在 $0.5 \sim 1 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 之间, 仅有个别批次在 $1 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$ 以上。因此, 我们认为这种简便的方法, 对控制重蒸馏水的质量, 是能够及时提供可靠信息的。但是作为注射用水

(下转第 10 页)

(上接第24页)

时,重蒸馏水仍应按药典方法进行检验,符合药典规定方可使用。

(本文承徐芳工程师审阅,谨致谢意)

参 考 文 献

[1] 南京药学院主编:药剂学,第1版,334页,人民

卫生出版社,1982

[2] 第十设计院等编:纯水制备,第1版,12页,国防工业出版社,1972

[3] 中华人民共和国药典,1977年版,二部,316页

[4] 中南矿冶学院分析化学教研室等编著:化学分析手册,第1版,572页,科学出版社,1982

[5] 中华人民共和国药典,1963年版,二部,附录6页