

• 工业药 学 •

离子选择电极法测定复方氨基酸-17
注射液的钠、钾含量

浙江省医药工业公司 黄宗玉

离子选择电极是近年发展较快的电化学传感器,具有结构简单、成本低、操作方便易于实现连续测定和自动控制等优点,逐渐广泛用于分析工作。用国产的离子计和离子选择电极直接法测定复方氨基酸-17注射液中的钠、钾含量获得满意结果,经与用原子吸收光谱法测定的结果比较,相对误差小于7%,适用于该制剂的常规检验。

实验部分

一、仪器与试剂

401型钾电极,801型双接液甘汞电极

102型钠电极,802型甘汞电极

PXJ-1B型数字式离子计

以上均是江苏泰县无线电厂产品

6S1型磁力加热搅拌器 南江电讯器材厂

氯化钠为基准纯,氯化钾、醋酸锂、氨水等其它试剂均为分析纯。实验中所用水均为去离子水(福建省测试技术研究所供给)。

复方氨基酸-17注射液为福州梅峰制药厂生产

本品每100毫升含L-色氨酸50mg, L-苏氨酸135mg, L-亮氨酸250mg, L-异亮氨酸150mg, L-苯丙氨酸125mg, L-赖氨酸210mg, L-蛋氨酸150mg, L-缬氨酸190mg, L-非必需氨基酸:酪、甘、谷、精、组、脯、门冬、丝、丙九种氨基酸,山梨醇5g。

二、实验方法

1. 标准溶液的配制

钠标准液 精密称取在 $270 \pm 10^\circ\text{C}$ 干燥

至恒重的氯化钠2.922克,加水溶解,并准确稀释至500毫升即得浓度为 10^{-1}M 的钠标准液。精密吸取50毫升,稀释至500毫升,得浓度为 10^{-2}M 的钠标准液。依上法逐级稀释获得 10^{-3}M , 10^{-4}M , 10^{-5}M 的标准液。

钾标准液 精密称取在 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的氯化钾3.728克,依照上法配制成 10^{-1}M , 10^{-2}M , 10^{-3}M , 10^{-4}M , 10^{-5}M 的钾标准液。

2. 响应曲线的绘制

钾电极在钾标准液中的响应曲线 以钾电极为指示电极,双接液的甘汞电极为参比电极组成一对测量电池,该甘汞电极内充饱和氯化钾液。外套管充满 10^{-1}M 醋酸锂。把这对电极插入装有20毫升钾标准液的塑料杯中,中速电磁搅拌约1分钟,静止1分钟读取电位值,连续同样测试三次,取三次读数的平均值,结果见表1。以钾浓度的负对数值作响应电位值的回归方程 $D = -135.5 + 54.76C$,相关系数 $\gamma = 0.9999$,斜率为 $54.8\text{mV/P}[\text{K}^+]$ 该电极在 10^{-1}M — 10^{-5}M 浓度范围内对钾响应呈线性,符合Nernst规律。

钠电极在钠标准液中的响应曲线,钠玻璃电极为指示电极,内充饱和氯化钾的甘汞电极为参比电极,组成一对测量电池。取钠标准液20ml置塑料杯中,加数滴氨试液至pH大于9,然后把这对电极插入,中速电磁搅拌约1分钟,静止2分钟读取离子计电位值,取三次读数的平均值,结果见表2。以钠浓度的负对数值作响应,电位值的回归方程 $D = 53.48C - 18.44$,相关系数 $\gamma = 0.9999$ 斜

表1 钾标准液与钾电极的响应关系

编 号	1	2	3	4	5
浓度M	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
电位值mv	-81.5	-25.4	30.1	82.6	138.3

率为53.5mV/P[Na⁺]。钠电极在pH值大于9的钠标准液中,在 10^{-1} M— 10^{-5} M的浓度范围内,其响应呈直线,符合Nernst定律。

表2 钠标准液与钠电极的响应关系

编 号	1	2	3	4	5
浓度(M)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
电位值(mv)	-70.9	-126.1	-179.8	-232.5	-285.1

三、样品的测定

按上述钾、钠电极的响应曲线项下方法,把钾电极、双接液的甘汞电极组成的一对测量电池插入装有20毫升复方氨基酸-17注射液的塑料杯中,测定钾的响应,根据测得的电位值按回归方程计算含量。把钠电极和内充饱和氯化钾的甘汞电极组成的一对测量电池,插入装有复方氨基酸-17注射液20ml(已滴加氨试液数滴,调节pH>9)的塑料杯中,测定钠的响应,根据测得的电位值按回归方程计算含量。与同批号样品原子吸收光谱法测定结果比较见表3、表4。福建省测试

表3 钾含量测定对照

批 号	83512	83715	83717
测得值 (μg/ml)			
电 极 法	27	6.2	6.3
光 谱 法	29	6.6	6.6
相对误差	-7%	-6%	-4.5%

表4 钠含量测定对照

批 号	83512	83715	83717
测得值 (μg/ml)			
电 极 法	205	188	184
光 谱 法	200	196	195
相对误差	+2.5%	+4.1%	-5.6%

技术研究所提供原子吸收光谱法测定数据。

据表3,表4二法测定结果,相对误差小于7%。电极法的仪器简单,成本低,分析速度快,亦具有一定的精度,如离子计和电极的性能改善,精度还可提高。

四、讨 论

1. 电极对某一离子有选择性的响应,但不是特效的,在不同程度上受到共存离子的干扰,根据电极的选择系数和共存离子的浓度,可估计其影响。401型钾电极以4,4-二叔丁基二苯并30-王冠-10为活性材料的PVC膜电极,钠离子浓度为0.01M时选择系数为 4.4×10^{-3} ,复方氨基酸-17注射液中钠离子浓度约为0.01M,钾离子浓度约为0.001M,由钠干扰引起钾含量测定的百分误差,可按下列公式计算:

$$\begin{aligned} \text{误差}\% &= \frac{100 \text{选择系数} \times a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{K}^+}} \\ &= \frac{100 \times 4.4 \times 10^{-3} \times 10^{-2}}{10^{-3}} = 4.4\% \end{aligned}$$

所以选择401型钾电极测定复方氨基酸-17注射液中的钾含量是可行的。

102型钠电极对H⁺有更好的选择性,加氨至pH大于9,消除其干扰。

2. 电极在使用前要熟化,浸泡在钾、钠标准溶液中,使电极表面膜充分水化,这水化层是电极功能的敏感器,在测试过程中避免用纯水浸洗,实践证明这样能改善电极的响应斜率响应时间和选择性。

3. 测试中搅拌待测液 加速被测离子表面的速率,加快电极表面离子浓度达到平衡的时间,为了使测定结果重现性好,搅拌速度、时间、及静止的时间都要一致。如搅拌过急,产生噪音,使离子计读数不稳,一般宜中速搅拌。

参 考 文 献

- [1] 黄德培等, 离子选择电极的原理及应用, 新时代出版社, 1982
- [2] Chapman BR, et al.: Analyst 82(107):1014, 1982