

工作简报

恒电流库仑分析法测定维生素 C 等药物

梁述忠
(徐州工业职业技术学院 徐州 221002)

摘要: 以恒电流库仑分析法测定维生素 C、安乃近、二巯丙醇等药物的含量,以永停终点法指示库仑滴定终点,方法简便快速,相对误差为 0.21%~0.28%,相对标准偏差($n=11$)为 0.027%~0.034%。
关键词: 恒电流库仑分析法; 维生素 C; 安乃近; 二巯丙醇
中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-4020(2005)09-0671-03

CONSTANT CURRENT COULOMETRIC ANALYSIS OF DRUGS
HAVING REDUCTIVE PROPERTY (VITAMIN C, SODIUM
METAMIZOLE DIMERCAPROL AND ETC)
LIANG Shu zhong
(Xuzhou Technol Vocational College of Industry, Xuzhou 221002, China)

Abstract: Constant current coulometric method was applied to the analysis for contents of some drugs (e.g. vitamin C, sodium metamizole, dimercaprol and etc) which showed reductive properties. Electro generated iodine was used as titrant which quantitatively oxidized the reductive species of the sample and its content calculated according to the current (i) and time (t) of the electrolysis. Dead stop method was used for the detection of end point of the coulometric titration. The proposed method was proved to be more accurate and precise than the conventional iodometric titration. In its application to the analysis of the above mentioned drugs relative deviations in the range of 0.21% to 0.28%, and RSD's ($n=11$) in the range of 0.027% to 0.034% were obtained which were about to times better than the iodometric method.
Keywords: Constant current coulometry; Vitamin C; Sodium metamizole; Dimercaprol

维生素 C、安乃近、二巯丙醇等药物分子具有还原性,可以被碘定量氧化,中国药典 2000 版中对这几种药物含量的测定均采用直接碘量法^[1~4],即在乙酸或乙醇溶液中,以碘滴定液直接对维生素 C 等药物进行滴定分析,但方法的准确度及精密度受到一定限制。

本方法中采用恒电流库仑分析法^[5]测定维生素 C、安乃近、二巯基丙醇等药物,以代替滴定分析法,即以稳恒电流电解碘化钾溶液,使 I^- 在工作电极铂阳极上发生氧化反应而产生滴定剂碘,电生滴定

收稿日期: 2005 04 04
基金项目: 江苏高校自然科学研究指导性计划项目 (04KJD150182)
作者简介: 梁述忠(1948-),男,河北省遵化市人,副教授,主要研究方向为仪器分析及药物分析。

剂碘立即与试液中的维生素 C 或安乃近等药物定量反应,采用永停终点法指示库仑滴定终点的到达。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂
恒电流库仑分析仪(自装),仪器组成见图 1。
碘化钾溶液: $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,称取分析纯碘化钾 166 g 溶解于 1 L 新煮沸过的冷水中,摇匀后避光保存。临用前配制。
硫酸钠溶液: $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,称取分析纯硫酸钠 142 g 溶解于 1 L 水中,摇匀后备用。
稀乙酸:取冰乙酸 60 mL,加水稀释到 1 L。
维生素 C 试液:称取维生素 C 试剂 0.100 0 g,加入新煮沸过的冷水 25 mL,稀乙酸 20 mL 溶解后,以同样的水稀释至 100 mL,摇匀后避光密封保

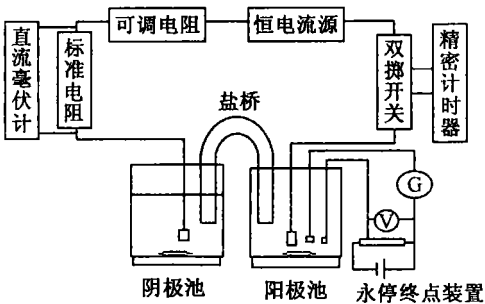


图1 恒电流库仑分析法测定维生素C 等药物含量试验装置
Fig. 1 Experimental instrumentation for the constant current coulometric analysis of vitamin C and etc

存。临用前配制。

安乃近试液: 称取安乃近试剂 0. 100 0 g, 加乙醇及 0. 01 mol · L⁻¹ HCl 各 25 mL, 溶解后以新煮沸过的冷水稀释至 100 mL, 摇匀后避光密封保存。临用前配制。

二巯丙醇试液: 称取二巯丙醇试剂 0. 100 0 g, 加乙醇溶解并稀释至 100 mL, 摇匀后避光保存。临用前配制。

1.2 试验步骤

在图 1 所示实验装置中, 将双掷开关置于短路状态; 将标准电阻器阻值精确调至 100 Ω; 改变可调电阻以使电解电流在 5 ~ 10 mA; 在阴极电解池中加入 1 mol · L⁻¹ 硫酸钠溶液 250 mL; 在阳极电解池中加入 1 mol · L⁻¹ 碘化钾溶液 100 mL, 加新煮沸过的冷水稀释至 250 mL, 在两电解池中各放入一磁力搅拌棒, 开启电磁搅拌器, 调节永停终点装置中滑线电阻, 在两个铂微电极之间施加 200 mV 电压, 按下双掷开关, 开始电解产生碘, 精密计时器计时, 读取直流毫伏计上标准电阻两端的电压降 V; 电解 10 s 后, 移取被测组分试液 1. 0 mL, 快速加入至阳极池中, 电生出的碘立即与试液的被测组分定量反应, 仔细观察终点指示回路中灵敏检流计指针的变化情况, 当灵敏检流计指针突然偏转并在 30 s 之内不再回复至原点时, 立即拉开双掷开关, 停止电解, 从精密计时器上读取电解时间 t, 连续测定三次, 取平均值。

在另一阳极电解池中加入 1 mol · L⁻¹ 碘化钾溶液 100 mL, 加入配制被测组分试液时同量的乙醇或稀乙酸等, 加新煮沸过的冷水稀释至 250 mL, 按照上述试验步骤进行空白试验, 测出空白溶液所消耗的电量 Q_空 以进行空白扣除。

1.3 数据处理

将上述试验数据包括标准电阻 R(Ω)、电压降 U(V)、电解时间 t(s) 录入 EXCEL 工作表中, 在编辑栏中依次建立以下各式: $i = V/R(A)$ 、 $Q = it(C)$ 、 $m = (Q - Q_{空})M/96\,487 \times 2$, 式中, Q 为库仑滴定过程中所消耗的电量, m 为 1. 0 mL 试液中所含药物的质量(g), M 为试品的摩尔质量(g · mol⁻¹), 2 为 I₂/I⁻ 电对在氧化还原反应中得失电子数。各试品质量分数按下式计算:

$$w(\%) = m \times 100 \times 100\% / m_{样}$$

式中, 100 为试液总体积(mL), m_样 为试品称取量(g), 利用 EXCEL 数据处理功能, 分别计算出测定过程中通过试液的电流(A), 电量(C), 供试品质量(g)以及含量, 计算出每一种药品测定的三次含量。表 1 为试验中对维生素 C、安乃近、二巯丙醇等三种药物进行恒电流库仑分析的试验数据。电阻均为 100. 0 Ω, 电压降均为 0. 980 00 V, 电流均为 0. 009 800 A。

表 1 维生素 C 等药物试验数据

Tab. 1 Experimental data of the analysis of 3 drugs mentioned					
试样 Sample	摩尔质量 Molar mass (M/g · mol ⁻¹)	电解时间 Time of electrolysis (t/s)	电量 Power (Q/C)	质量 Mass (m/g)	含量 Content w(%)
维生素 C	176. 13	111. 63	1. 094 0	9. 985× 10 ⁻⁴	99. 85
安乃近	351. 36	55. 69	0. 545 8	9. 937× 10 ⁻⁴	99. 37
二巯丙醇	124. 23	156. 35	1. 532 2	9. 864× 10 ⁻⁴	98. 64

2 结果与讨论

2.1 保证 100% 电流效率的措施

保证 100% 电流效率是试验方法的关键, 为此采取如下措施:

(1) 使用新煮沸过的冷水, 以消除水中溶解氧的干扰。在配制碘化钾试液、制备各试液及向阳极电解池加稀释用水时, 均应使用新煮沸过的冷水。

(2) 先电解产生一定量碘滴定剂以后再加入试液进行库仑滴定。在铂阳极电生碘滴定剂的反应中, 为了避免维生素 C、安乃近及二巯丙醇等药物在阳极上发生氧化反应, 应在电解碘化钾溶液产生出滴定剂碘 10 s 以后, 再快速加入试液。

(3) 进行空白试验, 以消除所用试液及稀释用水中还原性杂质的干扰。

(4) 采用两个电解池将阴阳极分开, 以盐桥相联, 以避免两电极电解产物的相互干扰。

2.2 库仑滴定终点的确定

在终点指示回路中, 电流的流过与电极反应是同时发生并同时消失。库仑滴定终点到达之前, 电生出的碘滴定液立即与试液反应掉, 试液中无可逆电对 I_2/I^- 存在, 两铂微电极上无电极反应, 故终点指示回路中无电流流过, 灵敏检流计指针不动或偏转后又回复至原点; 当滴定反应完全时, 过量的碘与 I^- 形成可逆电对 I_2/I^- , 在两铂微电极之间所施加的 200 mV 电压作用下, 该电对分别在两铂微电极上发生氧化还原反应, 故终点指示回路中立即有微电流流过, 灵敏检流计指针突然偏转并在 30 s 之内不再回复原点, 表示滴定终点到达。

2.3 准确度与精密度对比试验

分别采用恒电流库仑分析法及直接碘量法对维生素 C 等三种药物的对照品进行了测定, 根据测定结果计算出两种方法的相对误差; 分别采用该两种方法对这三种药物对照品连续测定 11 次, 计算出两种方法的相对标准偏差, 结果见表 2。

试验表明, 以恒电流库仑分析法测定维生素 C、安乃近、二巯丙醇等药物含量比直接碘量法具有明显的优势, 准确度及精密度提高, 测定中不需要配制和标定碘滴定液, 不存在碘滴定液不稳定的问题, 采用永停终点法指示滴定终点灵敏准确, 易于推广使用, 是测定维生素 C、安乃近及二巯丙醇等具有还原

表 2 恒电流库仑法与直接碘量法测定维生素 C 等药物结果比较 $n=11$)

Tab. 2 Checking of the results of the present method with the iodometric method

试样 Sample	原结果 Known value w(%)	库仑法 Coulometry		碘量法 Iodometry	
		测定值 Values found w(%)	RSD (%)	测定值 Values found w(%)	RSD (%)
维生素 C	99. 63	99. 85	0. 029	100. 86	0. 33
安乃近	99. 16	99. 37	0. 027	100. 37	0. 32
二巯丙醇	98. 36	98. 64	0. 034	99. 61	0. 39

性药物含量简便而可靠的方法。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2000 年版二部)[M] . 北京: 化学工业出版社, 2000.

[2] 蔡美芳. 药物分析[M] . 北京: 中国医药科技出版社, 2002.

[3] 刘文英. 药物分析(第 4 版)[M] . 北京: 人民卫生出版社, 2003.

[4] 齐宗韶. 药物分析(第 2 版)[M] . 北京: 中国医药科技出版社, 1998.

[5] 方惠群. 电化学分析[M] . 北京: 原子能出版社, 1984. 5.

(上接第 670 页)

5.0 mL 溶解。溶液转入 25 mL 比色管中, 按试验方法测定吸光度, 进行回收试验, 结果见表 1。由表 1 可知, 分析结果的平均回收率为 98. 5 %, RSD 小于 4%。准确度和精密度均符合分析要求。

表 1 样品分析与回收试验($n=7$)

Tab. 1 Sample analysis and recovery tests

样品 Sample	测定值 Av. value found ($m l^{-1}g$)	加入量 Added ($m l^{-1}g$)	测得总量 Total amount found ($m l^{-1}g$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
苦味绞股蓝叶	0. 223	0. 200	0. 416 3	96. 6	1. 6
苦味绞股蓝茎	0. 216	0. 200	0. 414 5	99. 3	2. 9
甜味绞股蓝叶	0. 204	0. 200	0. 401 0	98. 5	3. 1
甜味绞股蓝茎	0. 198	0. 200	0. 397 4	99. 7	2. 4

参考文献:

[1] 李清禄, 李建生, 赵剑曦, 等. 催化分光光度法测定动物血清中痕量钴[J] . 分析化学, 1992, 20(11): 1331.

[2] 方国春, 王洪祥. 新体系 $Co-H_2O_2-OC PF$ 催化褪色光度法测定痕量钴的研究[J] . 分析试验室, 1994, 13(4): 41.

[3] 陈志澄. 微量黄铁矿单矿物中痕量铋、铊、钴、镍的动力学法测定[J] . 分析化学, 1982, 10(3): 158.

[4] 杨志斌, 杨昌明. 近代化学分析[M] . 北京: 机械工业出版社, 1997. 178 ~ 179.

[5] 刘海玲, 谢瑞荣. 动力学光度法测定微量乙二胺四乙酸[J] . 分析化学, 2000, 28(8): 1050.

欢迎来稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告