

东莨菪碱 PVC膜离子选择性电极的研究

Preparation of a Scopolamine Hydrobromide Ion-selective Electrade Based on PVC Membrane

刘 峥 刘百秋

Liu Zheng Liu Baiqiu

(桂林工学院材料系 桂林市建干路 12号 541004)

(Dept. of Material Engineering, Guilin Institute of Technology,
12 Jangganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 用氢溴酸东莨菪碱-四苯硼离子缔合物为电活性物质,以邻苯二甲酸二丁酯为增塑剂,研制成 PVC 为基质膜的东莨菪碱离子选择性电极。东莨菪碱浓度在 1.0×10^{-4} mol/L ~ 1.0×10^{-2} mol/L 时,电极电位服从能斯特方程式,响应斜率为 $59.07 \text{ mV} / \Delta \text{pc}$,检测下限为 7.94×10^{-5} mol/L,对东莨菪碱的回收率为 $97.9\% \sim 109.2\%$,变异系数为 0.45% 。本文考察了电极的各种性能,测定了 20 种常见离子选择性系数。方法用于实际样品中东莨菪碱的测定,与药典标准方法比较,相对误差 2.82% ,结果满意。

关键词 东莨菪碱 聚氯乙烯膜 离子选择性电极

中图法分类号 O 657.131.5; R 284.2

Abstract Preparation of a scopolamine hydromide ion-selective electrode based on PVC membrane was conducted using scopolamine hydrobromide-TPB as its electroactive substance and dibutyl phthalate as the plasticizer. The electrode exhibits nemstian response covering the range 10^{-4} mol/L to 10^{-2} mol/L scopolamine hydrobromide. Its Nernst factor is $59.0697 \text{ mV} / \Delta \text{pc}$ and limits of detection is 7.94×10^{-5} mol/L and the recovery of scopolamine hydrobromide is 97.9% to 109.2% , RSD 0.45% . The selective coefficients of 20 common ions were also determined for testing the characteristics of the electrode. This method was used to determine scopolamine sample solution, and had satisfactory results comparing with the normal method and the relative error is 2.82% .

Key words scopolamine hydrobromide, PVC membrane, ion-selective electrode

1978年 Salinger 等提出了四苯硼盐膜电极。这类电极除可用于有关药物的含量测定外,还可用于药物制剂如片剂、膜剂等的溶出速率测定,操作简单快速且较为准确^[1]。东莨菪碱是中草药麻醉剂的有效成分,也常发现在颠茄类及生物碱中,具有毒性麻醉作用^[2]。莨菪类药物电极的研究已有报道^[3]。本文用废玻璃电极经改装,研制了以氢溴酸东莨菪碱-四苯硼离子缔合物为电活性物质的 PVC 膜电极,旨在用直接电位法测定样品中有效成分——东莨菪碱。

1 实验部分

1.1 仪器试剂

PHS-2C 型精密酸度计 (上海雷磁仪器厂), 78HW-1 恒温磁力搅拌, 21 型甘汞电极 (上海电子光学技术研究所)

氢溴酸东莨菪碱标准溶液: 准确称取氢溴酸东莨菪碱 0.4383 g , 蒸馏水溶解, 转入 1000 mL 容量瓶中, 定容。此时标准溶液浓度为 1.0×10^{-2} mol/L。标准系列由此溶液逐级稀释得到。四苯硼钠溶液: 准确称取四苯硼钠白色粉末 0.3422 g , 蒸馏水溶解, 转入 1000 mL 容量瓶中定容。此时四苯硼钠溶液浓度为 1.0×10^{-2} mol/L (每次使用需新配溶液)。另有聚氯乙烯粉 (PVC 工业品), 四氢呋喃 (THF), 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)

1.2 PVC 活性膜的制备

吸取 50.00 mL 1.0×10^{-2} mol/L 的氢溴酸东莨菪碱标液于 250 mL 烧杯中, 加入 1.00 mL 1.0 mol/L 的 HCl 溶液调至强酸性, 逐滴加入新配的 1.0×10^{-2} 四苯硼钠溶液约 50 mL 产生大量白色絮状沉淀, 静置 4 h , 真空抽滤, 以蒸馏水淋洗沉淀, 直至无 Cl^- 为止 (以 AgNO_3 检验), 将沉淀于 30°C 下干燥数小时, 即成活性物质。称取 25.0 mg 活性物质, 0.1000 g PVC 粉

用 1.0 mL 四氢呋喃使之溶解, 加入 0.20 mL 邻苯二甲酸二丁酯, 自然干燥成膜 (约 0.5 mm 厚, 直径 45 mm), 即 PVC 活性膜

1.3 电极的制作

取废玻璃电极 (玻璃敏感膜有小裂纹或性能下降, 但电路良好), 切除玻璃球, 边缘磨平。吸尽外参比和内参比溶液, 充以 0.01 mol/L KCl 溶液 2 mL, 用 PVC-THF 溶液将 PVC 活性膜平粘在电极封口处, 晾干, 于 1.0×10^{-2} mol/L KCl 溶液中活化 4 h 以上, 即可使用

1.4 电极电位的测试方法

酸度计使用毫伏档, 以东莨菪碱选择性电极为指示电极 (接负极), 以饱和甘汞电极 (外盐桥用饱和 NH_4NO_3 溶液) 为参比电极 (接正极), 在磁力搅拌下先测量蒸馏水的空白电位值, 待其电位值基本稳定后即可测量试液。测定电极电位时的电化学组成如下:

(-) $\text{Ag}-\text{AgCl} | 0.01 \text{ mol/L KCl 内充液} | \text{PVC 活性膜} | \text{试样溶液} | \text{饱和甘汞电极 (+)}$

2 结果与讨论

2.1 PVC 膜制备条件的选择

2.1.1 增塑剂的选择

按 1. 和 1. 实验方法, 以邻苯二甲酸二丁酯、硝基苯、邻苯二甲酸二辛酯为增塑剂试验, 结果表明, 邻苯二甲酸二丁酯对活性离子缔合物溶解度更大, 且成膜机械性能好, 其响应曲线斜率较大, 因此选用邻苯二甲酸作为增塑剂, 结果见图 1

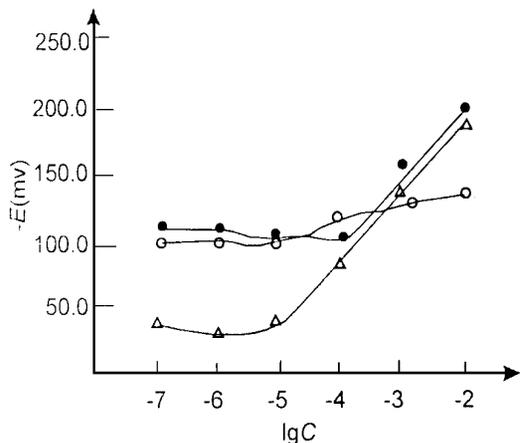


图 1 增塑剂的选择

Fig. 1 Selectivity of plasticizers

●— 邻苯二甲酸二辛酯 Diocetyl phthalate, $S = 54.5$; —△— 邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate, $S = 55.5$; —○— 硝基苯 Nitrobenzene, $S = 14.5$.

2.1.2 活性物质用量的选择

分别取 0 mg 15.0 mg 20.0 mg 25.0 mg 30.0

mg 活性物质按 1. 实验方法制备电极 (使用同一支电极试验), 按 1. 的实验方法测定它们的电极电位, 并绘制响应曲线 (图 2) 结果表明, 无活性物质时, 响应曲线斜率较小, 随着活性物质用量的增加, 斜率逐渐增大, 检测下限延伸, 但用量过多时斜率会降低, 检测下限变高, 且不稳定 因此, 选取 25.0 mg 为宜

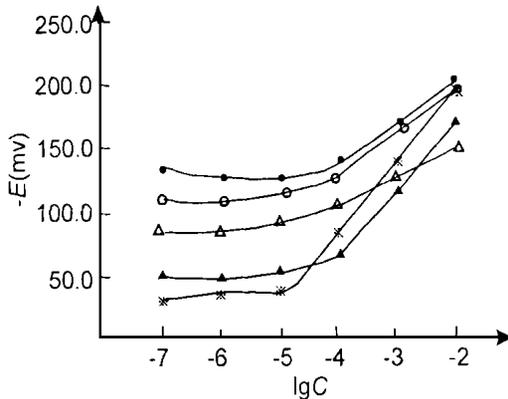


图 2 活性物质用量的选择

Fig. 2 Selectivity of quantity of the electroactive

●— 15 mg, $S = 42.5$; —○— 30 mg, $S = 34.5$; —△— 0.0 mg, $S = 18.7$; —*— 25 mg, $S = 55.5$; —▲— 20 mg, $S = 51.5$.

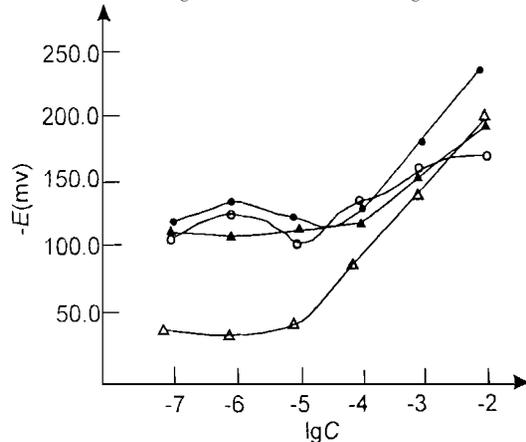


图 3 PVC 粉用量的选择

Fig. 3 Selectivity of quantity of PVC

●— 0.050 mg, $S = 54.75$; —▲— 0.15 mg, $S = 35.0$; —○— 0.200 mg, $S = 18.0$; —△— 0.100 mg, $S = 55.00$.

2.1.3 PVC 粉用量的选择

分别取 0.050 g 0.100 g 0.150 g 0.200 g PVC 粉, 按上述步骤进行实验, 并绘制响应曲线 (图 3) 结果表明, 随着 PVC 粉用量的增加, 斜率降低, 但用量过低, 活性膜机械性能差, 寿命短 因此, 本实验取 PVC 粉 0.100 g

2.1.4 增塑剂用量的选择

分别取 0.10 mL 0.20 mL 0.25 mL 0.30 mL 邻苯二甲酸二丁酯, 按上述步骤进行实验, 并绘制响应曲线 (图 4) 实验表明, DBP 用量过少, 响应曲线斜率下降明显, 用量过多, 成膜机械性能较差 因此,

本文增塑剂用量为 0.20 mL

2.2 内参比溶液的选择

以 0.01 mol/L KCl 0.1 mol/L KCl 为内参比溶液的电极响应行为见图 5 由图 5 可知, 0.01 mol/L KCl 溶液为内参比溶液的效果最佳

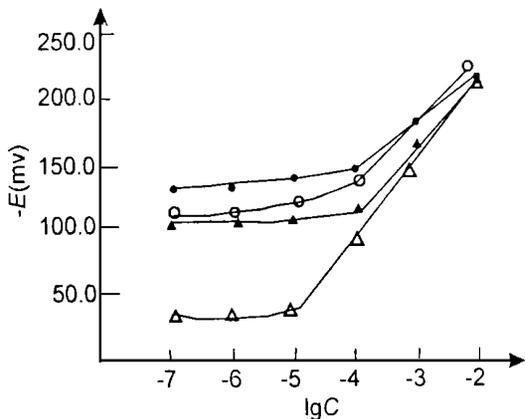


图 4 DBP 用量选择

Fig. 4 Selectivity of quantity of DBP

●—0.10 mL, $S = 33.75$; ○—0.30 mL, $S = 47.0$; ▲—0.25 mL, $S = 47.5$; △—0.20 mL, $S = 56.0$

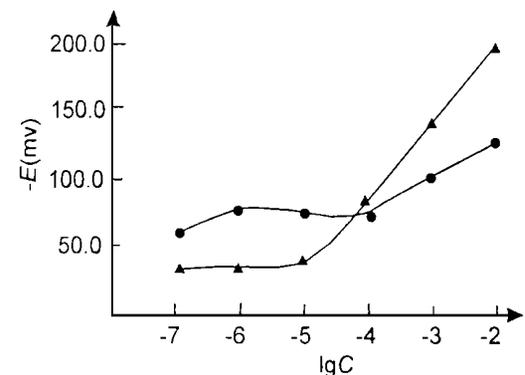


图 5 内充液的选择

Fig. 5 Selectivity of impregnating the support material

▲—0.01 mol/L KCl, $S = 55.5$; ●—0.1 mol/L KCl, $S = 25.0$

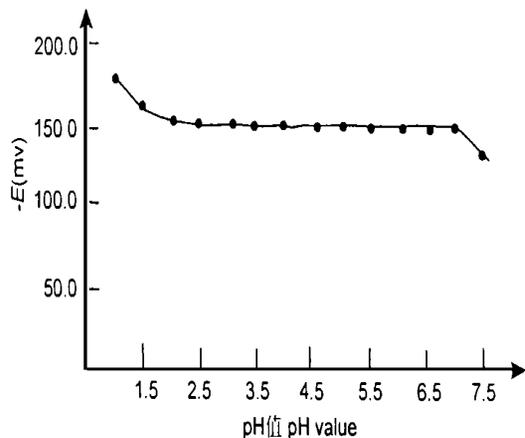


图 6 pH 值的影响

Fig. 6 Influence of pH value

2.3 电极性能测试

2.3.1 响应曲线

用电极测试氢溴酸东莨菪碱的标准系列溶液 ($\text{pH} = 5.5$) 的响应曲线。实验结果表明, 电极在浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 范围内符合 Nernst 关系式, 线性回归方程为: $E = 33.298 + 59.0697 \lg C$, 相关系数 $r = 0.9998$, 斜率为: $59.0697 \text{ mV} \Delta \text{pc}$, 检测下限为 $7.94 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

2.3.2 电极电位与 pH 值的关系

在 10^{-3} mol/L 氢溴酸东莨菪碱溶液中测定电极电位与 pH 值的关系, 结果见图 6 从图可知, pH 值在 2.0~7.0 范围内电极电位恒定, 不受 pH 值影响

2.3.3 电极的稳定性

用电极 1 d 内由低浓度 ($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) 到高浓度 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) 分别对 5 个浓度作连续测定结果表明, 标准偏差均不超过 0.98 mV, 由此可以认为电极连续使用 1 d 是稳定的。

用 1 支电极每天测 1 次, 连续测 7 d, 测其标准系列 (5 个浓度) 中的电位, 结果表明, 其线性范围, 斜率重现性好。

2.3.4 电极响应速度

在搅拌下, 对浓度在 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 之间的溶液测定其电位值达到平衡电位 95% 所需的时间, 结果见表 1 从表中可知, 溶液响应时间均小于 20 s

表 1 响应时间

Table 1 Response time

浓度 Concentration (mol/L)	E (平衡)	E (95%)	t (I) (s)	t (II) (s)
10^{-6}	88.0	83.5	17	16
10^{-5}	90.0	85.5	17	17
10^{-4}	99.0	94.0	14	12
10^{-3}	156.0	148.0	11	11
10^{-2}	214.0	203.0	9	9

2.3.5 电极寿命

本文制作的电极连续使用了 1 个月, 不用时于 0.01 mol/L KCl 溶液中活化。1 个月内性能基本保持不变。因此, 在上述实验条件下电极寿命至少 1 个月。

2.3.6 电极的选择性

在适当的 pH 值范围内, 用混合溶液法分别测定了多种常见离子的选择性系数 $K_{ij}^{[4,5]}$, 结果见表 2 从表 2 可知, 该电极的选择性良好, 常见的阴、阳离子及有机试剂无明显干扰

表2 选择性系数

Table 2 Selectivity coefficients

干扰离子 Interference ion	加入形式 Added form	K_{ij}
Al^{3+}	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	1.0×10^{-5}
Ca^{2+}	CaCl ₂ (无水)	3.3×10^{-4}
Fe^{3+}	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1.3×10^{-3}
Mg^{2+}	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1.2×10^{-3}
Na^+	NaCl	2.0×10^{-4}
Zn^{2+}	ZnCl ₂	9.9×10^{-3}
NH_4^+	NH_4Cl	7.0×10^{-3}
Cu^{2+}	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	6.8×10^{-5}
Li	LiCl · H ₂ O	1.2×10^{-3}
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	4.5×10^{-4}
草酸	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	5.9×10^{-4}
葡萄糖	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	1.6×10^{-4}
吡啶	C_5H_5N	2.4×10^{-4}
DL-α-氨基酸	$CH_3CH(NH_2)COOH$	1.7×10^{-2}
偏钒酸铵	NH_4VO_3	4.36×10^{-3}
柠檬酸	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	2.8×10^{-3}
罗丹明 B	$C_{23}H_{31}N_2O_2$	2.5×10^{-3}
磷酸	H_3PO_4	7.3×10^{-5}
水合肼	$NH_2 - NH_2$	1.9×10^{-3}
十六烷基三 甲基溴化铵	$C_{19}H_{42}BrN$	1.0×10^{-3}

2.4 电极的实际应用

准确量取东莨菪碱注射液 5.00 mL, 转移至 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻线。取约 30 mL 样品稀释液, 按 1.4 方法在搅拌下进行电位测定, 将测得的各电位值代入标准曲线性回归方程, 得到东莨菪碱浓度, 同时与中国药典的东莨菪碱的常规方法比较^[6], 结果: 单次测定结果是 8.50×10^{-4} mol/L, 8.57×10^{-4} mol/L, 8.57×10^{-4} mol/L, 8.50×10^{-4} mol/L, 8.50×10^{-4} mol/L; 平均值 8.53×10^{-4} mol/L; 相对

误差 (RSD) 0.45%; 注射液含量 6.56%; 药典标准方法 6.38%; 相对误差 (RSD) 2.82%。

采用标准加入法, 做加标回收实验。取 30.00 mL 浓度为 8.5×10^{-4} mol/L 注射液稀释液, 在搅拌下测其电位值。加入已知浓度为 5.0×10^{-4} mol/L 的标准溶液, 连续测定加至 1.00 mL, 3.00 mL, 5.00 mL, 10.00 mL 时电位值。依据公式为:

$$\Delta E = S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{C_x (V_x + V_s)}$$

式中: $C_x = 8.54 \times 10^{-4}$ mol/L, $V_x = 30.00$ mL, $C_s = 5.0 \times 10^{-4}$ mol/L, S 为斜率 ($S = 59.0697$ mV / Δ pc), 结果见表 3

表 3 回收率数据

Table 3 Data of recovery sample

V_s (mL)	加入量 Added (10^{-7} mol)	电位值 Potential (- mV)	ΔE (- mV)	测得量 Found (10^{-7} mol)	回收率 Recovery (%)
0.00	0.0	151.1	-	-	-
1.00	5.0	150.8	-0.3	5.46	104
3.00	15.0	151.7	0.6	14.8	98.7
5.00	25.0	152.6	1.5	24.4	97.9
10.00	50.0	154.8	3.7	49.6	99.2

参考文献

- 1 陈执中, 邱在峰. 离子选择性电极法在药物分析上的应用. 北京: 人民卫生出版社, 1970.
- 2 方洪钜等. 药学学报, 1992, 27 (3): 220~226.
- 3 李丙寅, 张治军, 王卫民. 河南大学学报, 1990, 20 (3): 31~35.
- 4 徐培方. 仪器分析 (一) 电化学分析. 第 2 版. 北京: 地质出版社, 1992.
- 5 黄德培, 沈子琛, 吴国梁等. 离子选择电极的原理及应用. 北京: 新时代出版社, 1982.
- 6 中华人民共和国药典二部. 北京: 人民卫生出版社, 1977.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)