

# 苯扎溴铵选择性电极的研制\*

朱世民 郭黎平\*\* 董学芝\*\*\*

(南京大学化学系)

苯扎溴铵原名新洁尔灭属季铵盐类药物,是一种阳离子表面活性杀菌、消毒剂。我国药典采用萃取—容量滴定法测定<sup>(1)</sup>,操作较麻烦,终点不易判明。近期英、美药典<sup>(2,3)</sup>记载的为与苯扎溴铵有相似结构和性质的苯扎氯铵(benzalkonium chloride),他们采用碘酸钾滴定法测定含量,亦有操作麻烦、终点不易判明的问题。本文研制了能直接响应苯扎溴铵离子的PVC膜苯扎溴铵选择性电极。该电极对苯扎溴铵有较好的响应特性,其Nernst响应范围为 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-6}$  mol/L,检测下限为 $3 \times 10^{-6}$  mol/L,选择性好、响应迅速、性能稳定、pH范围宽,能满足苯扎溴铵快速分析的需要。

## 实验部分

### 一. 仪器和试剂

PJX-1 B型数字式离子计(江苏电分析仪器厂); ZD-2型自动电位滴定仪(上海第二分析仪器厂)。

苯扎溴铵(上海第十七制药厂,药用原料); 苯扎溴铵溶液(南京第三制药厂,含量5%); PVC粉(工业纯); 其余试剂均为分析纯; 实验用二次蒸馏水。

### 二. 标准溶液的配制

(一) 四苯硼钠标准溶液 按常法配成约0.02 mol/L的四苯硼钠溶液,用硝酸银标准溶液,以银电极作指示电极,双盐桥饱和甘汞电极为参比电极的电位滴定法标定其浓度。

(二) 苯扎溴铵标准溶液 取苯扎溴铵溶液(5%)19 ml,加入NaCl液(1 mol/L)25 ml,用水稀释至约250 ml,然后用药典法以四苯硼钠标准溶液标定其浓度,再用二次蒸馏水准确稀释至0.0100 mol/L。

取该标准溶液再逐级稀释配制成 $10^{-3} \sim 10^{-6}$  mol/L苯扎溴铵标准系列,每次稀释时均加适量1 mol/L NaCl液,使溶液中均含有约0.1 mol/L NaCl。

### 三. 电活性物质的制备

取5%苯扎溴铵溶液4 ml于250 ml烧杯中,加NaCl液(1 mol/L)20 ml,加水至约150 ml,加热至约70°C,加入四苯硼钠溶液(0.02 mol/L)50 ml,搅拌片刻,静置后抽滤,以二次蒸馏水洗至滤液中无Cl<sup>-</sup>。将沉淀在约50°C干燥,即得苯扎溴铵—四苯硼电活性物质。

### 四. 苯扎溴铵—PVC膜电极的制备

参照文献制备<sup>(4)</sup>

### 五. 测量方法

电极使用前需在苯扎溴铵溶液(约 $10^{-3}$  mol/L)中活化半小时,用蒸馏水冲洗后,与外参比电极组成如下测量电池:

苯扎溴铵—PVC膜电极 | 试液 | 饱和NaCl盐桥 | 饱和甘汞电极

本文于1986年6月4日收到。

\* 中国科学院科学基金资助课题; \*\* 东北师范大学化学系进修教师; \*\*\* 河南大学化学系进修教师。

联接离子计,以蒸馏水测量其空白电位值,待稳定后方可测量试液。电极在测量高浓度试液后,应用蒸馏水洗至空白值再进行其它试液的测量。电极用毕,应用蒸馏水冲洗后干放。

#### 六. 苯扎溴铵样品的测定和回收率试验

用苯扎溴铵—PVC膜选择性电极的直接电位法和药典的萃取—容量滴定法分别测定了四个批号的5%苯扎溴铵和一个批号的苯扎溴铵原料,结果如表1。

Tab 1. Determination of samples

Sample	Content(%)				
	5% Benzalkonium bromide				Benzalkonium bromide
Potentiometric method	4.78	4.88	4.68	4.99	91.63
Pharmacopeia method	4.99	5.05	4.69	4.88	93.80

用标准加入法做了回收率试验,结果如表2。

Tab 2. The recovery test

Added ( $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ )	192.2	384.5	768.9	961.2	1153
Amt Measured ( $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ )	182.8	407.1	771.2	983.3	1217
Recovery(%)	95.1	105.9	100.3	102.3	105.5
Average recovery(%)	101.8				
Standard deviation	$\pm 4.4$				

## 结果与讨论

### 一. 电极响应曲线及其与膜组成的关系

制作不同组成的电极膜,测定相应膜电极在苯扎溴铵标准溶液( $10^{-2}\sim 10^{-6}\text{ mol/L}$ )中的响应值,将E—pC作图得标准曲线,用线性回归方程计算出各标准曲线的斜率和相关系数如表3。

Tab 3. Components of membrane and response slope

No.	Component			S(mV/pC)	R*
	PVC(mg)	Active material(mg)	DBP(ml)		
I	150	20	0.20	56.7	0.9997
II	180	20	0.20	56.7	0.9981
III	200	10	0.20	53.5	0.9994
IV	200	25	0.20	53.0	0.9991
V	100	5	0.20	42.6	0.9907
VI	250	40	0.20	54.6	0.9994

\* Regression coefficient, calculation from  $10^{-3}\sim 5\times 10^{-6}\text{ mol/L}$

表3表明,当DBP为0.20 ml, PVC粉在0.15~0.25 g, 活性物质在10~40 mg范围, 电极的响应特性无显著差异。若活性物质太少(如V号膜), 则电极的响应性能变差。对I~IV及VI号膜电极, 它们的Nernst响应范围为 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-6}$  mol/L。响应斜率在53~57 mV/pC之间, 检测下限为 $3 \times 10^{-6}$  mol/L。

## 二. 响应时间

电极响应迅速。在 $10^{-6}$  mol/L的苯扎溴铵溶液中, 静态响应时间小于1 min, 在 $10^{-2} \sim 10^{-5}$  mol/L的溶液中, 静态响应时间小于30 s。

## 三. pH对电极电位的影响

如图1所示, 当溶液的pH在2~12范围时, 电极电位无显著变化。苯扎溴铵水溶液呈弱碱性, 故用该电极测定苯扎溴铵, 电极电位处于稳定值的pH区间。

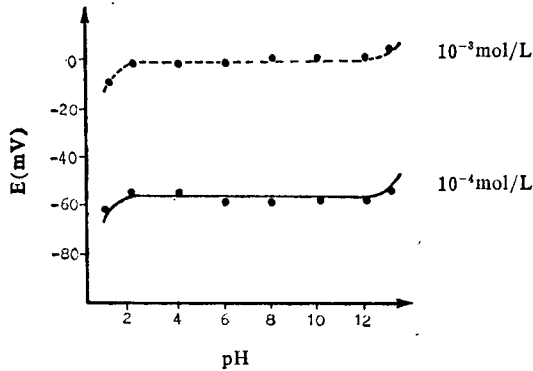


Fig 1. Relationship between pH and potential

## 四. 选择性试验

用分别溶液法测定了电极对16种物质的选择性系数, 结果示于表4。

Tab 4. Selectivity coefficient

Interferent	$K_{A,B}^{pot}$	Interferent	$K_{A,B}^{pot}$
Ammonium	$3.67 \times 10^{-3}$	Procaine chloride	$4.17 \times 10^{-4}$
Calcium chloride	$1.34 \times 10^{-3}$	Cinchonine	$3.75 \times 10^{-4}$
Magnesium chloride	$8.69 \times 10^{-4}$	Filcilin	$1.0 \times 10^{-3}$
Mercury nitrate	$1.21 \times 10^{-1}$	Tetramethyl ammonium bromide	$1.9 \times 10^{-3}$
Potassium chloride	$6.36 \times 10^{-4}$	Hexadecyltrimethylammonium bromide	$7.8 \times 10^{-3}$
Salicylic acid	$1.34 \times 10^{-3}$	N-Butylscopolamine hydrobromide	$3.9 \times 10^{-3}$
Vitamin B <sub>1</sub>	$7.81 \times 10^{-4}$	Quinine hydrochloride	$1.9 \times 10^{-3}$
Coffeine	$4.52 \times 10^{-4}$	Urotropine	$7.7 \times 10^{-4}$

Determined from  $10^{-3}$  mol/L benzalkonium bromide and  $10^{-3}$  mol/L interferents

除 $Hg^{2+}$ 及具有类似结构的十六烷基三甲溴化铵呈现出一定的干扰外, 一般无机物和药物均无明显干扰, 特别对表列的季铵类药物, 电极有良好的选择性。

## 五. 电极的其它性能

(一) 重现性 每隔3 h对苯扎溴铵液( $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-6}$  mol/L)进行了五次测定, 各试液电位值的标准偏差在 $\pm 1$  mV以内。

(二) 稳定性 电极使用六个月, Nernst响应范围、响应斜率和相关系数均无明显变

化。

(三) 电极内阻 按常规法测定, 活性物质含量在 10~40 mg 范围, 各电极的膜内阻在 0.4~7.2 m $\Omega$  范围。

**关键词** 苯扎溴铵; 苯扎溴铵选择性电极

### 参 考 文 献

1. 中华人民共和国药典. 1985 年版. 二部. 北京: 化学工业出版社, 1985:212.
2. The United States Pharmacopeia. 21 th Revision; The National Formulary. 16 th Ed. 1985:1536.
3. British Pharmacopeia. 1980:49.
4. 朱世民, 等. 服止宁离子选择性电极的研制. 药化学报 1986; 21:198.

## STUDY ON BENZAKONIUM BROMIDE ION SELECTIVE ELECTRODE

ZHU Shi-Min, GUO Li-Ping and DONG Xue-Zhi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

**ABSTRACT** The PVC membrane selective electrode for benzalkonium bromide was studied. It is based on the use of benzalkonium tetraphenylborate ion pair complex as the active material. The PVC membrane electrode showed Nernstian response over the concentration range from  $10^{-3}$  mol/L to  $5 \times 10^{-6}$  mol/L with a slope of 53~57 mV/pC, and the detection limit was found to be  $3 \times 10^{-6}$  mol/L. The electrode showed rapid response and good reproducibility. The selectivity coefficients of 16 substances were determined. Using direct potentiometric determination, the recovery of pure benzalkonium bromide was 101.8%. The present method is more rapid and simpler than the volumetric method given in the Chinese Pharmacopoeia.

**Key words** Benalkonium bromide; Benzalkonium bromide selective electrode