

盐酸阿米替林零电流示波电位 和双电位滴定的研究

胡效亚 冷宗周

(扬州师范学院化学系, 扬州 225002)

摘要 本文首次以涂有 PVC 膜的铂片作为指示电极, 以四苯硼钠为滴定剂, 对盐酸阿米替林进行零电流示波电位滴定和零电流示波双电位滴定, 方法准确、简便、直观, 还可用于其它药物的测定。

关键词 示波电位滴定; 零电流双电位滴定; 四苯硼钠; 盐酸阿米替林

近年来, 高鸿等研究出两种既简便又直观的零电流示波电位滴定法和零电流示波双电位滴定法^(1,2), 不使用外加电源, 用荧光点的最大位移直接指示滴定终点, 并广泛用于无机物的氧化还原、络合、沉淀、酸碱等滴定中。本文将该法的铂片电极涂上 PVC 膜, 使电极对某些有机阴、阳离子具有响应功能, 可以用于四苯硼钠直接滴定某些药物阳离子。将两面积不等的涂聚氯乙烯(PVC)膜铂片作为两个指示电极, 形成了零电流示波双电位滴定法; 以涂 PVC 膜的大铂片为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 形成了零电流示波电位滴定法。这两种方法均比电位滴定法和经典示波极谱滴定法⁽³⁾更简便、直观。预料, 凡能与四苯硼酸根形成溶解度很小的沉淀的阳离子药物, 均可用本法直接滴定。本文以四苯硼钠直接滴定盐酸阿米替林为例, 对上述两种方法进行了研究、比较。

实 验 部 分

一. 仪器与试剂

SR 8-A 双踪示波器(江苏扬中电子仪器厂); PXJ-1B 型数字式离子计(江苏电分析仪器厂); 801 型甘汞电极(江苏电分析仪器厂)。

盐酸阿米替林(常州第四制药厂, 符合中国药典标准); 四苯硼钠(上海试剂一厂, 血钾测定专用)。其它试剂均为分析纯, 实验用水为去离子蒸馏水。

四苯硼钠标准溶液的配制 四苯硼钠水溶液与少量 Al_2O_3 接触一天后, 过滤, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液调至 pH 8.5, 稀释至约 0.01 mol/L 用基准 $AgNO_3$ 电位滴定法标定。

缓冲溶液的组成 NaCl, NaAc 和 HAc 各 0.05 mol/L。

二. 铂片涂(PVC)膜电极的制备

铂片电极的制备参见文献⁽⁴⁾, 将铂片电极在 PVC 的四氢呋喃溶液(6ml 10% PVC 的四氢呋喃溶液加 1.4 g 邻苯二甲酸二异辛酯)中浸一次, 取出凉干。本文所涂的 PVC 膜中均不含有活性物质。

三. 零电流示波电位和双电位滴定法

准确移取一定量的盐酸阿米替林溶液于 50ml 烧杯中, 加入一定量缓冲溶液, 插入两个

表面积不同的铂片涂(PVC)膜电极(或铂片涂膜电极和汞电极), 示波器的垂直放大置于 0.01 V/div 档, 在磁搅拌下, 用四苯硼钠标准溶液滴定至示波器荧光屏上的光点产生最大偏移为终点。

结 果 与 讨 论

一. 零电流示波双电位滴定法

(一)双铂涂(PVC)膜电极指示滴定终点的机制 指示电极对被测离子响应速度的快慢与该电极的一些动力学参数有关。两个面积不同的指示电极(电极的基体、PVC膜的厚度等都相同时), 其动力学参数是不同的, 所以对被测离子的响应速度也不同的。当浓度变化不大时, 两电极的响应速度基本相同, 若浓度变化很大, 响应速度就大不一样。所以, 在滴定过程中, 当上述两个指示电极插入同一被滴定的溶液中时, 在计量点前, 浓度的改变使两指示电极之间的 ΔE 变化不大, 示波器上的光点基本不动。在计量点时, ΔE 迅速增大(或减小), 随着时间的推移, 两指示电极的响应到达较稳定的电位值, ΔE 又显著减小(或增大)。显示在示波器上为光点的突然升高(降低)而后再降低(升高)。当然若两指示电极的动力学参数相差太大, 则在滴定的计量点前, 荧光点也会产生突变, 不利于终点的确定。

(二)涂(PVC)膜铂片的性能

PVC膜(已涂于铂片上的)是否含有活性物质(四苯硼酸-阿米替林)对滴定终点 ΔE 有一定的影响。不含活性物质的PVC膜终点 ΔE 的变化较大, 但新制成的涂膜电极在使用前需在四苯硼酸-阿米替林溶液中浸泡 0.5 h, 否则终点突跃不敏锐。

铂片只需在PVC的四氢呋喃液中浸一次即可(PVC浓度较低时亦可多浸几次)。浸两次以上时, 电极的内阻较高, 电信号受干扰影响较大, 不稳定, 并且示波器上的光点变成了长线条。

涂上PVC膜的铂片对阿米替林溶液有一定的响应, 但电位值较不稳定, 这并不妨碍示波电位滴定的终点判断。双铂涂(PVC)膜电极组成的电池其内阻一般为 30 ~ 80 k Ω 。

(三)双铂片面积比大小的影响

固定大铂片涂膜电极(指示电极)的面积, 改变另一铂片涂膜电极的面积(比较指示电极), 观察滴定终点的变化(见表1)。

Tab 1. Influence of bi-platinum area rate*

Comparative indicator electrode (mm ²)	105	76.6	60.1	8.5	1.1
End point change** (mV/drop)	14	22	25	6	12

*Indicator electrode area is 115 mm²

**Variation of potential < 2 mV/drop before end point.

两铂片涂膜电极面积相近时, 由于电极动力学性质相似, 所以终点 ΔE 变化不够敏锐。比较指示电极面积过小, 电池内阻较大, 终点不易观察, 且终点光点变化速度太快。两铂片面积比为 2:1 左右时比较适宜, 面积越大, 响应性能越佳。

(四)底液中电解质浓度的影响

在被滴定的溶液中, 若不加任何电解质, 则电池的内阻较高, 光点不稳定。若电解质加得过多, 影响电极对被测物的响应, 使终点突跃不敏锐。电解质的浓度在 $0.02 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 之内比较适当。

二. 零电流示波电位滴定法

本法与用离子选择性电极作指示电极的电位滴定法非常相似, 所不同的是它用示波器显示滴定过程中电位的变化, 且指示电极的内阻较低。因此, 它确定终点直观、简便 (电位滴定法需要计算或作图来确定终点)。

PVC膜的性能及底液中电解质浓度对突跃的影响与示波双电位滴定法相同。铂片面积的大小对终点突跃的影响主要表现在电极内阻大小对终点突跃的影响上, 铂片面积越大, 电极内阻越小。该法终点突跃 ΔE 一般有 30 mV 左右。

三. 两种滴定方法的比较

两种方法的装置示意图分别见图1及图2。可见, 两种装置都非常简单。

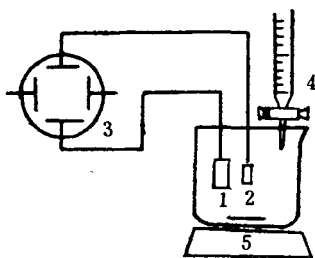


Fig 1. Schematic diagram of zero-current oscillo-bipotentiometric titration. 1, 2. Electrodes; 3. Oscilloscope; 4. Buret; 5. Stirring apparatus.

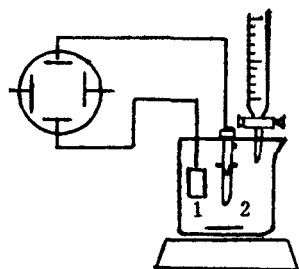


Fig 2. Schematic diagram of zero-current oscillo-potentiometric titration. 1. Indicator electrode; 2. Calomel electrode.

双铂涂膜示波电位滴定法不需双液接甘汞电极, 滴定时比较方便。

双铂涂膜示波电位滴定法在终点前荧光点基本不动, 只有到计量点时, 光点迅速上升 (或下降), 且很快下降 (或上升), 有时回到原点, 有时在原点附近。

零电流示波电位滴定法, 在整个滴定过程中, 光点都向一个方向移动, 只有在计量点时有较大幅度的上升 (或下降)。该方法终点突跃的幅度比零电流示波双电位滴定法稍大。

两种方法测定阿米替林原料时, 均有较好的准确度和精密度 (表2)。

Tab 2. Recovery of amitriptyline raw material

Method	1*					2**				
Added (mg)	3.13	6.26	12.5	15.7	21.9	3.13	6.26	12.5	15.7	23.5
Found (mg)	3.16	6.31	12.3	15.5	21.7	3.17	6.24	12.7	15.6	23.4
Recovery (%)	101.0	100.8	98.4	98.7	99.1	101.3	99.7	101.6	99.4	99.6
Average recovery	99.6					100.3				
Standard deviation	1.2					1.0				

*Method 1. Zero-current oscillo-bipotentiometric titration;

**Method 2. Zero-current oscillo-potentiometric titration.

四. 阿米替林片剂的测定

以 0.01 mol/L 四苯硼钠标准液为滴定剂, 对片剂进行铂片涂膜—甘汞示波电位滴定, 并与直接电位分析法 (用阿米替林离子选择性电极作为指示电极) 和药典法⁽⁵⁾比较, 结果基本一致 (表 3)。

Tab 3. Determination of amitriptyline in tablet

Method	Number					\bar{X}	SD
	1	2	3	4	5		
Direct potentiometry (mg/ tablet)	24.70	24.41	24.45	24.65	24.69	24.58	0.14
Oscillo-titration (mg/ tablet)	24.67	24.87	24.65	24.73	24.58	24.70	0.11
Chinese Pharmacopoeia method (mg/ tablet)	24.94	24.82	25.01			24.92	0.096

参 考 文 献

1. 高鸿, 等. 一种最简单的电滴定方法—两铂电极示波电位滴定法. 分析化学 1987; 15: 401.
2. 高鸿. 示波滴定. 高等学校化学学报 1988; 9: 970.
3. 高鸿著. 示波极谱滴定. 南京: 江苏科学技术出版社, 1985.
4. 庄建元、高鸿. 示波极谱滴定的研究(XXI)铂电极上的示波极谱滴定, 高等学校化学学报 1984; 5: 775.
5. 中华人民共和国药典. 北京. 人民卫生出版社, 1985: 386.

DETERMINATION OF AMITRIPTYLINE HYDROCHLORIDE BY ZERO-CURRENT OSCILLO-POTENTIOMETRIC AND BIPOTENTIOMETRIC METHODS

XY Hu and ZZ Leng

(Department of Chemistry, Yangzhou Teachers' College, Yangzhou 225002)

ABSTRACT Using platinum plate coated with PVC membrane as indicator electrode, amitriptyline hydrochloride was titrated with sodium tetraphenylborate by zero-current oscillo-potentiometry titration and zero-current oscillo-bipotentiometric titration. Both methods are precise, audio-visual, simple and convenient and can be used in the determination of other medicines.

Key words Oscillo-potentiometric titration; Zero-current bipotentiometric titration; Sodium tetraphenylborate; Amitriptyline