

氨气敏电极测定尿素乳膏的含量

张本全 黄育强(南昌 330003 南昌铁路中心医院)

尿素乳膏^[1]常用于治疗鱼鳞病、手足皲裂等疾患,是用量较大的一种医院制剂。但在较长的时间里,多种药品标准均未给出该制剂的定量方法。《中国医院制剂规范》是在 95 年版中采用经显色后的分光光度法。此外,在电分析方面曾有用酶电极测定尿素的报道^[2],但对于酶膜电极尚普遍存在响应时间过长,酶促反应条件与电极的工作条件难以协调等问题^[3]。本文应用脲酶将尿素转化为 NH₃,并用氨气敏电极以二次标准加入法测定之,从而建立起尿素乳膏的电化学分析法。本法准确,且具较好的选择性和较高的灵敏度。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

PXJ-IB 型数字式离子计(江省泰县无线电厂); PNH₃-1 型氨电极(上海光电器件厂); AST power premium 4/33 微机。

1.2 试剂

脲(A.R.上海试剂一厂);脲酶(卫生部上海生物制品研究所);15%尿素乳膏(自制)。

1.3 氨标准溶液

精密称取 105℃干燥至恒重的氯化铵(G.R.)约 3.141g 于 250ml 量瓶中,加无氨蒸馏水溶解并至刻度,得浓度约为 4000μg/ml 的 NH₃ 标准溶液 I;将其准确地稀释 8 倍,即得 NH₃ 标准溶液 II。

离子强度调节剂(ISAB):0.5mol/L NaOH 液 + 0.05mol/L EDTA-2Na 液。

磷酸盐缓冲液(pH8.0):0.03209mol/L K₂HPO₄ 液 + 0.003013mol/L KH₂PO₄ 液。

2 方法与结果

2.1 线性范围

精密吸取氨标准溶液适量,用溶媒(ISAB 及磷酸盐缓冲液各 100ml,2mol/L 氯化钠液 20ml,加无氨蒸馏水至 500ml 即成)逐级稀释成 NH₃ 浓度分别为 500.0、50.0、5.0 及 0.5μg/ml 的标准系列。按由稀到浓的顺序,用氨电极测量每一标液的电位。共重复操作 3 次。以电位值 E(mV)对 logC(μg/ml)进行线性回归,得方程: E = 75.69 + 60.10logC (r = 0.9998)。结果表明,电极在 0.5 ~ 500μg/ml 范围内呈良好的线性响应。

2.2 样品测定

2.2.1 操作:精密称取尿素乳膏约 0.45g,加 2mol/L

氯化钠溶液 20ml,在不断搅动下加热至熔化;迅速冷却,将溶液经滤纸滤入 100ml 量瓶中;凝固物按同样方式处理 3 次,每次用 15ml 氯化钠溶液。自过滤器上添加氯化钠液至刻度。

精密吸取上述样品液 2ml 于 50ml 量瓶中,加入 30mg 脲酶及 10ml 磷酸盐缓冲液(pH8.0),37℃ 恒温 20min。酶促反应达预定时间后,加 10ml ISAB,并用无氨水定容,得供试品溶液。

精密吸取供试液 25ml 于烧杯中,插入已装配妥的氨电极并开启磁力搅拌,读取稳定的电位值 E₁。依次准确加入 NH₃ 标准溶液 II 和 I 各 1ml,分别读取每一标准加入后的稳定电位值 E₂ 和 E₃。

2.2.2 计算:根据二次标准加入法的测量特点,在 Nernst 方程的基础上容易导出本法的计算式^[4]:

$$R = \frac{E_3 - E_1}{E_2 - E_1} = \frac{\lg\left(\frac{25}{27} + \frac{9C_x}{27C_s}\right)}{\lg\left(\frac{25}{26} + \frac{C_s}{26C_x}\right)} \dots\dots\dots (A)$$

式中 C_x、C_s 分别为供试液的 NH₃ 浓度及所加入的 NH₃ 标准溶液 II 的浓度。

直接求解(A)式是比较困难的。但可利用 C_x 与 R 的对应性,将一系列设定的 C_x 值代入(A)中以算出 R,并与实际测得的 R 进行比较。当 R 计算值与 R 测得值高度符合时,所对应的 C_x 设定值即为方程(A)的解。运用 BASIC 语言,按迭代法^[5]原理自编简单的计算程序,在微机上即可迅速地求出 C_x,并据此推算出样品的含量。依照上述思路,利用一般的计算器也可实现 C_x 的求算,只是运算量稍大。

应用本法和显色一分光光度法(部标法)进行尿素乳膏的测定,结果见表 1。

表 1 样品测定结果(n = 5)

批号	氨电极法		部标法	
	标示量(%)	RSD(%)	标示量(%)	RSD(%)
951106	98.3	0.91	99.1	1.1
951211	97.2	1.3	97.8	1.6
960103	101.6	1.5	100.8	1.4

2.3 回收实验

精密称取尿素适量于烧杯中,按处方比例称入一

张本全,男,37岁。1982年毕业于南京药学院药理学系

中国现代应用药学杂志 1998 年 12 月第 15 卷第 6 期

定的空白乳膏基质,制成模拟尿素乳膏。按“样品测定”项下进行测定并计算,结果见表2。

表2 回收实验结果

编号	投入量 (mg)	测得量 (mg)	回收率 (%)	平均回收 率(%)	RSD (%)
1	62.1	61.7	99.4		
2	61.2	60.1	98.2		
3	66.9	68.3	102.1	99.3	1.5
4	67.5	66.8	99.0		
5	70.8	69.2	97.7		
6	73.1	72.7	99.5		

3 讨论

3.1 氨气敏电极的内充电解质溶液由 0.1mol/L NH_4Cl 和 0.1mol/L NaCl 组成。经计算,该内充液的渗透压与供试液的大致持平,故可避免因透气膜两侧渗透压相差过大而引起的电位漂移。

3.2 本实验设计供试液中氢氧化钠的浓度约为 0.1mol/L,以造成 $\text{pH} > 11$ 的环境而使 NH_4^+ 近乎完全地转为 NH_3 。

3.3 氨电极对由空白乳膏基质制成的供试液(未经碱化)几无响应,而经碱化后测量电位约变为 +10mV,这

提示组分复杂的基质中可能含有极微量的 NH_4^+ 。但由于其量甚微,故对结果的影响可忽略。

3.4 二次标准加入法操作简便,其突出特点还在于能较好地保持测量过程中的离子强度恒定。有资料^[4]指出,在二次标准加入法中,为使所得结果有较好的精密度,第一次标准加入产生的浓度增量 ΔC_s 应略大于供试液的 C_x ,使电位变化约 18mV;第二次标准加入所产生的浓度增量应约为 $8\Delta C_s$,即能引起约 60mV 的电位改变。本法基本上按此经验设计两次标准的加入量。

参考文献

- 1 卫生部药政局.中国医院制剂规范.第二版.北京:中国医药科技出版社,1995:140
- 2 李云浩,李锦子.一种简易的尿素酶 pH 电极.分析化学,1981,9(4):459
- 3 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,1982:141
- 4 谢声洛.离子选择电极分析技术.北京:化学工业出版社,1985:197
- 5 谭浩强,张基温.True BASIC 程序设计.第二版.北京:清华大学出版社,1994:97