

БРОМОКУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
 ЛЕЧЕБНЫХ ПРЕПАРАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОДИД-ИОН

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ

Институт гонкой органической химии АН Армянской ССР

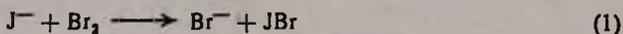
Поступило 6 I 1969

Разработан метод бромкулонометрического определения лекарственных препаратов: йодистого тетраметиламмония, тетамона и метацина. Показаны основы биамперометрической индикации и описаны явления, происходящие на индикаторных платиновых электродах. Результаты экспериментов обработаны методом математической статистики.

Рис. 1, библиографические ссылки 6.

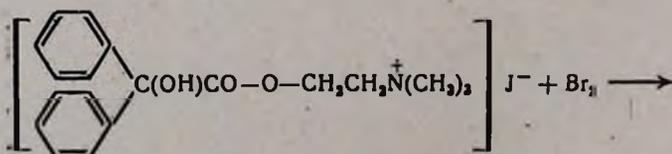
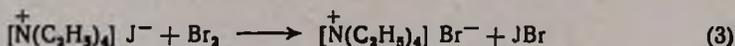
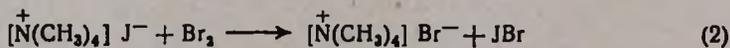
Известно, что основным преимуществом кулонометрии является исключение приготовления стандартных титрованных растворов, высокая чувствительность метода (10^{-9} г) и объективность результатов.

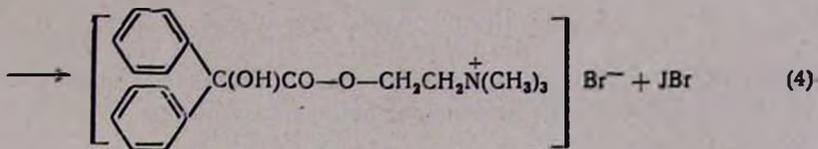
Принципиальная возможность применения кулонометрического титрования йодидов электрогенерированным бромом исследовалась Свифтом и сотрудниками [1]. Реакция между йодидом и бромом



изучалась и описана Фибек [2]. Эта реакция оказалась применимой для кулонометрического титрования электрогенерированным бромом йодидов различных органических веществ и, в частности, йодидов четвертичных аммониевых оснований.

Целью настоящей работы является разработка прогрессивного метода кулонометрического титрования йодистого тетраметиламмония, йодистого тетраэтиламмония (тетамон) и йодметилата 2-диметиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты (метацин), для внедрения его в практику фармакопейного анализа. Методики определений разрабатывались на основе реакций:





Экспериментальная часть

Реактивы. Фоном для проведения кулонометрического титрования служит 0,1 н раствор бромистого калия (ч.д.а.) в 0,1 н растворе серной кислоты (х.ч.), не содержащий окисляющих и восстанавливающихся веществ.

Препараты. Тетраметиламмоний йодистый $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NJ}$, тетраэтил-аммоний йодистый $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NJ}$ (тетамон) и йодметилат 2-диметиламино-этилового эфира бензиловой кислоты $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{NJ}$ (метацин) предварительно подвергались сушке при 105° в течение 3-х часов. Навеску препарата в 0,1 г взвешивали с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносили в мерную колбу на 100 мл и растворяли свежеприготовленным бидистиллатом.

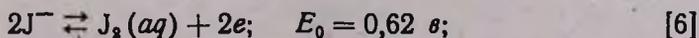
Аппаратура. Все измерения были проведены на кулонометрической установке КУ-2-68, разработанной и смонтированной в нашем институте [3].

Кулонометрическая установка состоит из следующих узлов:

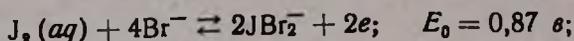
1. Стабилизатор тока, позволяющий поддерживать постоянную величину силы тока на рабочем электроде в процессе генерации брома;
2. Узел отсчета времени генерации брома;
3. Узел индикации конечной точки титрования с автоматической записью кривой зависимости изменения силы тока на индикаторных электродах от времени генерации брома;
4. Электролитическая ячейка, в крышку которой вмонтирована катодная камера с генераторным катодом, генераторный платиновый анод и два платиновых индикаторных электрода.

Сила тока в генераторной цепи составляла 0,01 а.

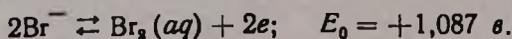
Для определения конечной точки титрования была применена биамперометрическая индикация [4]. Наблюдаемый индикаторный ток является линейной функцией от концентрации электрогенерированного брома [5]. График зависимости изменения силы тока от времени генерации брома (рис.) свидетельствует, что для инициирования электрохимических реакций, имеющих место на индикаторных электродах, требуется ток, измеряемый в микроамперах. Сила тока в индикаторной цепи возрастает до максимума, что соответствует количественному превращению йодида в йод,



затем понижается до минимума, в соответствии с дальнейшим окислением йода до бромистого йода



и достигает эквивалентной точки перед конечным повышением тока, за счет выделения избыточного свободного брома



Контролирующим фактором величины силы индикаторного тока является диффузия йодид-иона и йода, а следовательно, и окисление

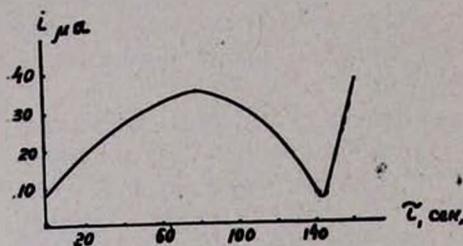


Рис. Кривая изменения силы тока на индикаторных электродах.

йодида до бромистого йода. После достижения эквивалентной точки титрования величину силы индикаторного тока регулирует диффузия брома к индикаторному катоду. Необходимо отметить тот факт, что нормальные окислительно-восстановительные потенциалы J^-/J_2 ($E_0 = 0,62 \text{ в}$) и J_2/JBr_2^- ($E_0 = 0,87 \text{ в}$) достаточно близки, вследствие чего окисле-

ние йода до бромистого йода начинается раньше, чем заканчивается превращение йодида в йод. Результатом является подобие данной кривой кривым титрования одного вещества.

Ход анализа. В электролитическую ячейку заливают 30 мл фоновое электролита, этим же раствором заполняют катодную камеру, устанавливают крышку с электродами и включают механическую мешалку. Затем в электролитическую ячейку вводится аликвотное количество определяемого препарата. Одновременно включают генераторную цепь и автоматическую запись зависимости изменения силы тока на индикаторных электродах от времени генерации брома. По графику отсчитывают точное время. Расчет результатов анализа проводится по формуле:

$$P = i \cdot \tau \cdot K,$$

где: P — количество препарата, мг; i — сила тока, а; τ — время, сек; K — электрохимический эквивалент вещества, соответствующий 1 кулону,

$$K = \frac{M}{96500 \cdot n},$$

где M — молекулярный вес вещества; n — количество электронов, принимающих участие в реакции; 96500 — число Фарадея;

Для тетраметиламмоний йодида

$$K = \frac{201,06}{96500 \cdot 2} = 0,001042 \text{ мг/ма сек};$$

Для тетамона

$$K = \frac{257,17}{96500 \cdot 2} = 0,001332 \text{ мг/ма сек};$$

Для метацина

$$K = \frac{441,32}{96500 \cdot 2} = 0,002286 \text{ мг/ма сек};$$

Результаты экспериментальных работ, обработанные методом математической статистики, сведены в таблицу.

Таблица

Показатели		C ₄ H ₁₂ NJ	C ₈ H ₂₀ NJ	C ₁₉ H ₂₄ NO ₃ J
Число анализов, n		12	8	10
Взято, мг		0,2—2,0	0,2—2,0	0,5—2,0
Найдено, \bar{X} %		99,93	99,68	99,84
Стандартное отклонение одного результата S		0,375	0,546	0,299
Стандартное отклонение среднего результата \bar{S}_x , %		0,109	0,194	0,094
Дисперсия, S ²		0,1403	0,2985	0,0894
Доверительный интервал в соответствии с критерием Student'a при вероятности 95% $\epsilon_x = t_x \cdot \bar{S}_x$		2,2 · 0,109 ≈ 0,24	2,4 · 0,194 ≈ 0,47	2,3 · 0,094 ≈ 0,22
Границы достоверности	верхний предел	99,93 + 0,24 = 100,17%	99,68 + 0,47 = 100,15%	99,84 + 0,22 = 100,06%
	нижний предел	99,93 - 0,24 = 99,69%	99,68 - 0,47 = 99,21%	99,84 - 0,22 = 99,62%

ՄԻ ՔԱՆԻ ԲՈՒԺԻԶ ԻՌԳ-ԻՈՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՐԵՊԱՐԱՏՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱԿՈՒԼՈՆՈՄԵՏՐԻԿ ՏԻՏՐՈՒՄԸ

Թ. Ա. ԿՐՈՊԻՎՆԻՑԿԱՑԱ

Ա. Մ Փ Ո Փ Ն Ա Մ

Մշակված է դեղորայքի՝ տետրամեթիլ ամոնիումի յոդիդի, տետրամոնի, մետացինի անալիզի բրոմակուլոնոմետրիկ եղանակ: Ցույց են տրված մեթոդի տեսական հիմունքները և նկարագրված են ինդիկատորային պլատինե էլեկտրոդի վրա տեղի ունեցող երևույթները: Փորձարկման արդյունքները մշակված են մաթեմատիկական վիճակագրության եղանակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *W. Wooster, P. Farrington, E. Swift*, Anal. Chem., 21, 1457 (1949).
2. *F. Vieböck, A. Schwappach*, Ber., 63, 2818 (1930).
3. *Р. А. Кропивницкая, К. С. Лусарян*, (в печати).
4. *А. П. Зозуля*, Кулонометрический анализ, Госхимиздат, Москва, 1965, стр. 6.
5. *J. J. Lingane*, Electroanalytical Chemistry, New York, 1958, p. 119.
6. *В. Латимер*, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, Москва, 1954.