

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ, Ю. З. ТЕР-ЗАХАРЯН

ПРИМЕНЕНИЕ КУЛОНОМЕТРИИ ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА В КРОВИ И СЫВОРОТКЕ

Разработана методика кулонометрического определения электрогенерированным бромом общего азота в крови и сыворотке. Электрохимический эквивалент азота составляет 0,000048. Ускорился процесс определений, при этом сохранилась достаточно высокая точность их.

Учитывая известные преимущества и перспективы кулонометрии [1], мы применили данный электрохимический метод для разработки методики количественного определения общего азота в крови и сыворотке. В основу разработанной методики положена реакция между электрогенерированным гипобромит-ионом и аммиаком: $2\text{NH}_3 + 3\text{OBr}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$.

Последний образуется при сжигании пробы крови в смеси серной и хлорной кислот (соотношение 10:1) [2] и дальнейшем подщелачивании до pH 8. Гипобромит-ион получается при электролитической генерации брома в слабощелочной среде. Бром в момент выделения реагирует с гидроксидом: $\text{Br}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{OBr}^- + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, на один атом азота приходится три атома электрогенерируемого брома.

Методика. Кулонометрическое титрование проводилось на кулонометрической установке, смонтированной в ИТОХ АН АрмССР [3]. Сила тока генерации была принята равной 10 ма. Для индикации конечной точки титрования (КТТ) была применена биамперометрия. Наложенное напряжение на индикаторные электроды составляло 150 мв. Зависимость изменения силы индикаторного тока от времени генерации титранта показана на рис. 1.

Рабочим электролитом для генерации гипобромита служил раствор 500 г KBr и 10 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в литре воды, pH 8,5—8,6.

Величина навески крови или сыворотки, взятой в стеклянной капсуле с точностью до четвертого знака после запятой, составляла 0,1—0,2 г. Навеску вместе с капсулой переносили в колбу Кьельдаля на 50 мм³, заливали 2 мл смеси кислот и сжигали до полного обесцвечивания. Охлаждали и затем переносили в мерную колбу на 100 мл. Раствор подщелачивали до pH 8,5 и доводили до метки дистиллированной водой.

В электролитическую ячейку наливали 40 мл дистиллированной воды, 5 мл рабочего электролита и 1 мл пробы. Включали мешалку, генераторную и индикаторную системы с автоматической записью кривой титрования.

Кроме того, при каждом анализе необходимо проводить холостой опыт, или предтитрование, для определения количества окисляющихся веществ в рабочем электролите.

Разность во времени до КТТ между титрованиями с определяемой пробой и холостой будет составлять время генерации титранта (гипобромит-иона), необходимого для завершения реакции с аммиаком.

Расчет количества азота в ‰ проводится по формуле:

$$\%_n = \frac{i \cdot \tau \cdot K \cdot 100 \cdot 100}{A}, \text{ где}$$

i — сила тока генерации титранта, а;

τ — время генерации титранта до КТТ, сек;

K — электрохимический эквивалент, $\frac{M}{F \cdot n}$;

M — атомный вес азота;

n — число эквивалентов титранта, приходящихся на 1 атом азота;

F — число Фарадея;

A — навеска определяемого вещества.

Таблица

Результаты определений концентрации общего азота в крови и сыворотке методом кулонометрического титрования и по Кьельдалю, $E = 0,000048$

№ пробы	Навеска, г	Кулонометрия, ‰ N		Кьельдаль, ‰ N		Примечание
		в крови	в сыворотке	в крови	в сыворотке	
1	0,0974	3,45	—			крыса
2	0,1040	3,23	—			крыса
3	0,1095	—	0,99			крыса
4	0,1978	3,36	—			крыса
5	0,1100	3,01	—			крыса
6	0,875	—	1,08			крыса
7	0,0943	3,61	—			крыса
8	0,1495	3,49	—			крыса
9	0,855	—	1,49			крыса
10	0,0795	—	1,24			крыса
11	0,0751	3,91	—	3,82		крыса
12	0,0645	3,82	—	3,65		крыса
13	0,1005	3,97	—	3,67		крыса
14	0,1758	4,02	—			челов.
15	0,1580	—	1,12			челов.
16	0,1071	3,94	—			челов.
17	0,1121	—	1,45			челов.
18	0,0640	3,80	—			челов.
19	0,0895	—	1,14			челов.
20	0,1552	3,46	—			челов.
21	0,1252	3,62	—			челов.
22	0,1574	—	1,31			челов.
23	0,1423	—	1,42			челов.
24	0,1332	—	1,26		1,16	челов.
25	0,1785	—	1,29		1,23	челов.
26	0,0860	—	1,07		1,12	челов.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что количественные данные имеют тот же порядок величины, что и при определениях, принятых в настоящее время в биохимических и клинических лабораториях. Это указывает на правильность результатов определения.

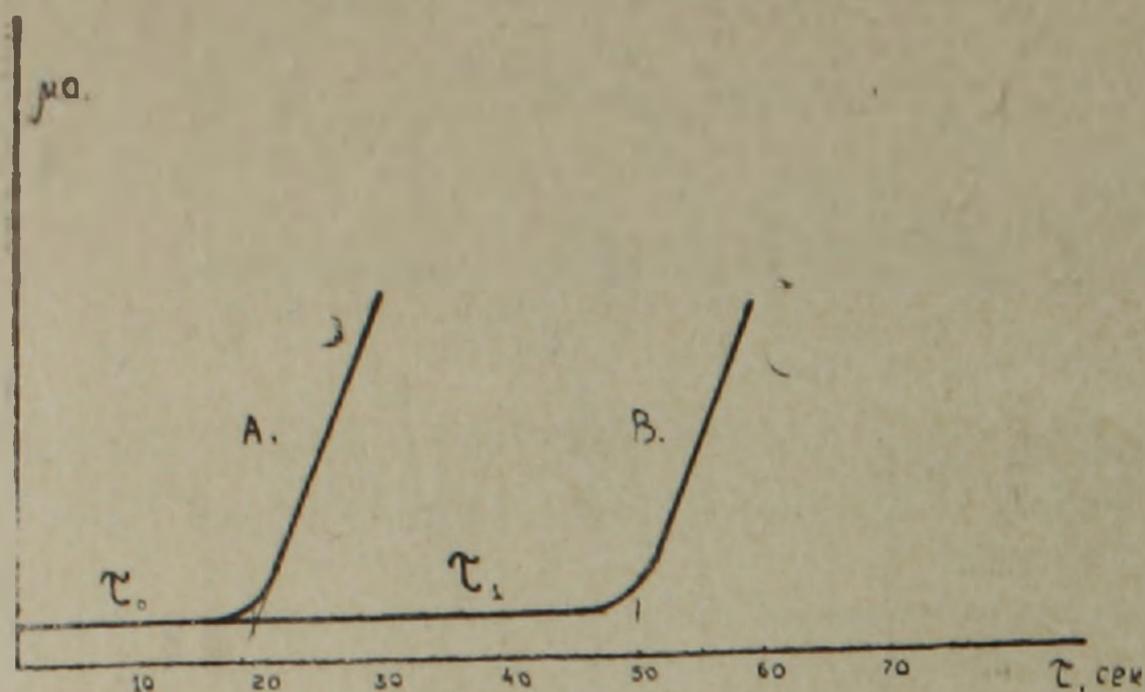


Рис. 1. Кулонометрическая кривая при определении концентрации азота. А. Кривая кулонометрического титрования холостой пробы. В. Кривая кулонометрического титрования анализируемой пробы.

Применение кулонометрического титрования вместо классического объемного, автоматизация процесса анализа ускорили процесс определений, при этом сохранив достаточно высокую точность их.

Институт тонкой органической химии
им. А. Л. Мнджояна АН АрмССР

Поступило 17.X 1972 г.

Ռ. Ա. ԿՐՈՊՆԻՑԿԱՅԱ, ՅՈՒ. Զ. ՏԵՐ-ԶԱԽԱՐՅԱՆ

ԿՈՒԼՈՆՈՄԵՏՐԻԱՅԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆ ՀՈՍԱՆՔԻ ԴԵՊՔՈՒՄ ԱՐՅԱՆ ԵՎ ՍԻՃՈՒԿԻ ՄԵՋ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԱՋՈՏԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է էլեկտրազաններացված բրոմով արյան և սիճուկի մեջ ընդհանուր ազոտի որոշման կուլոնոմետրիկ եղանակ: Ազոտի էլեկտրաքիմիական էկվիվալենտը կազմում է 0,000048: Կլասիկ ծավալային տիտրացիայի փոխարեն կուլոնոմետրիկ տիտրացիայի կիրառումը, անալիզի ընթացքի ավտոմատիզացիան հանգեցրել է որոշման ընթացքի արագացմանը, ըստ որում պահպանվել է որոշման բավարար բարձր ճշտությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агасян П. К. Журнал Всесоюзного хим. об-ва им. Менделеева, 9, 2, 167, 1964.
2. Гаспарян О. Б. Биологический журнал Армении, 21, 10, 83, 1968.
3. Мнджоян А. Л., Кропивницкая Р. А., Тер-Захарян Ю. З., Саркисян А. А., Лусарарян К. С. Химико-фармацевтический журнал, 6, 3, 5, 1972.