

研 究 簡 报

用 Cu-PAN 系統作 EDTA 对鈣、鋇、鎂、鋁、鉻、
鋅、鉄、鉛、鉍、汞、銅等化合物的測定*

陸明廉 刘大椿 秦芝玲

(上海第一医学院藥学系分析化学教研组)

提要 本文重新研究了 EDTA 絡合量法中用 Cu-PAN 系統滴定 Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Zn^{++} , Fe^{+++} , Pb^{++} , Bi^{+++} , Hg^{++} , Cu^{++} 等的 pH、溫度、指示剂用量等条件,測定准确度为 1%。建立了用 Cu-PAN 系統滴定鉻盐及鋇盐的方法,測定終点較用鉻黑 T 指示剂明显。測定了 Cu-PAN 絡合物的組成成为 1:1, 稳定常数为: pH 2, 1.4×10^6 ; pH 4, 1.9×10^6 ; pH 6, 1×10^5 ; pH 8, 7.5×10^4 ; pH 10, 2.1×10^3 。根据这些結論,改进了 Cu-PAN 系統的滴定方法。

1-(2-pyridylazo)-2-naphthol 簡称 PAN, 于 1951 年为 Liu 等所合成^[1], 国内已試制成功^[2]。1955 年 Cheng 将它用作 Cu, Zn, Cd, Ni, Sc 离子指示剂, 用 EDTA 进行直接或間接滴定^[3,4]。1956 年 Flaschka 等采用作 Fe, Al, Hg, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Mn, Mg, Ca 及 In, Ga 等盐的微量絡合滴定, 在一定 pH 条件下用銅盐回滴或作置換滴定可获得滿意結果, 終点为紫色, 称为 Cu-PAN 系統^[5]。1959 年 Pease 等用分光光度法研究了 PAN 的化学平衡^[6]。我們在重复 Cheng 及 Flaschka 等工作中发现, 如回滴至紫色为終点, 則結果偏低。因此, 对滴定条件重新作了研究, 确定了回滴时終点顏色为由黃至橙, 并将此法用于 Ba 及 Cr 盐的測定, 肯定了 Cu-PAN 系統的方法准确度; 此外, 又用此法測定了某些常見的藥物, 并用其他方法作了比較。

实 驗 与 結 果

(一) 試剂及标准液

1. 緩冲溶液: pH 1—2 HCl(1N)-KCl(1N); pH 3—6 HAc(1N)-NaAc(1N); pH 7 HCl(2N)- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (飽和溶液); pH 8—10 NH_3 (浓)- NH_4Cl (1N)。

2. PAN 指示液: 0.1% 甲醇溶液。

3. 标准銅盐溶液 (0.02M): 精確称取純銅片 1.2708 克, 以适量 HNO_3 (1:1) 加热溶解后, 蒸去氮的氧化物, 冷却。用蒸餾水稀释至 1 升 (HNO_3 浓度 $\sim 0.1N$), 或称取計算

本文 1962 年 11 月 21 日收到。

* 本文摘要登于上海第一医学院 1959 年学术討論会論文摘要集, 313 頁。

量的化学純 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 溶于 1 升蒸餾水中, 用碘量法标定其准确浓度。

4. 标准 EDTA 溶液 (0.02 M): 称取計算量的 EDTA 二鈉盐溶于 1 升蒸餾水中, 过滤。用标准鋅液及铬黑 T 或用 Cu-PAN 系統法标定, 二种方法标定的結果分别为 0.02073 M 及 0.02070 M。用相同方法配制約 0.01 M 的 EDTA 标准液, 准确浓度为 0.01037 M。

(二) 測定方法与結果

吸取約 0.02 M 的各种盐类水溶液 (或稀盐酸溶液) 10.00 毫升, 加入 5 毫升一定 pH 值的缓冲液, 过量約 20% 的标准 EDTA 溶液, 10—15 毫升乙醇, 5—10 滴 (1 毫升 \approx 20 滴) PAN 指示液, 用标准銅液回滴至由黄色轉变为橙色。

Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Pb, Bi, Cu, Hg 盐在滴定时的 pH 范围、温度影响、指示剂用量及方法誤差見表 1。用同样方法可以滴定 Ba 盐, 終点明显, 結果亦見表 1。

Cr^{+++} 与 EDTA 生成紫色絡合物, 因此仅当微量鉻存在时才能用 EDTA 进行滴定。取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (A. R.) 0.2492 克, 溶于 10 毫升的蒸餾水中, 加約 1 毫升浓硫酸及适量 H_2O_2 至棕色溶液全部变为深綠色时为止。加热煮沸半小时以除去过量 H_2O_2 , 移至 100 毫升容量瓶中, 加水至刻度。此液每毫升含 Cr^{+++} 1.04 毫克。吸取一定量此标准 Cr 液, 用 1N NH_4OH 中和至 pH 約为 3, 加入过量約 20% 的 0.01 M 标准 EDTA 溶液, 加蒸餾水稀释到約 30—50 毫升, 煮沸 5—10 分钟, 冷至室温。加 PAN 指示剂 5—6 滴, 乙醇 10—15 毫升, 用标准銅液 (約 0.01 M) 滴定至由橙色轉变为紅色即为終点。測定結果見表 2, 在 pH 6 以上的缓冲液中, Cr 的測定結果逐步偏低。

用本法可以測定葡萄糖酸鈣、碳酸鎂、氫氧化鋁凝胶、氧化鋅、枸橼酸鉄铵 (以上葯物先用少量稀盐酸溶解后再用水配成約 0.02 M 的溶液)、氯化高汞、枸橼酸銅 (約 0.02 M 的水溶液) 及碱式水楊酸鉍 (先用少量浓硝酸及数滴 60—62% 的过氧酸, 加热破坏有机物后, 加入一定量的浓硝酸, 使白色沉淀溶解为止, 再加水配成約 0.02 M 的水溶液) 等葯物的含量。

通过 Pb 盐的滴定可間接測定硫酸鈉的含量。

巴比妥能与汞盐形成沉淀, 亦可用本法間接測定其含量。即取升华且在 50°C 干燥的巴比妥試样約 0.4 克, 溶于 50 毫升沸水中, 冷却, 轉入 500 毫升容量瓶中。精确吸取 0.1M $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 50.0 毫升, 慢慢地加入容量瓶中, 随时搖动, 放置 15 分钟, 加水至刻度。用二层干燥滤紙过滤, 开始 50 毫升弃去, 取滤液 25.0 毫升, 用本法滴定滤液中过量的汞, 并作空白試驗。

硫酸阿託品能与 Reineckate 盐 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{NH}_4$ 产生沉淀。沉淀中的鉻能用本法滴定, 从而測得硫酸阿託品的含量。精密称取硫酸阿託品 0.1 克, 溶于水中并稀释至 100 毫升。吸取此液 10 毫升, 加 1% Reineckate 盐 2 毫升, 在冰浴中冷却至沉淀完全。用垂熔漏斗減压过滤, 用 5—6 毫升的冰水洗滌沉淀三次。然后用 3—5 毫升丙酮溶解沉淀, 并用蒸餾水洗滌滤器, 收集滤液, 用水稀释至約 50 毫升, 加 4 毫升 Fehling 試剂 (用 NaOH 及 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 配制), 直火加热, 煮沸 10 分钟, 溶液由紅轉为綠色。用本法滴定溶液中的鉻。硫酸阿託品亦可用鋁盐沉淀, 从过量的鋁盐可間接測定硫酸阿託品的含量。

以上各种葯物的測定結果均見表 1。

表 1 在 EDTA 絡合量法中用 Cu-PAN 系統測定盐类及藥物时的条件及准确性

盐 类	pH	温 度 ¹⁾ (°C)	PAN 指 示剂(滴)	测 定 (%)	用其他指示剂测得 (%)	化学法 ²⁾ 测得(%)	与化学法 的误差	藥 物 测 定		
								名 称	Cu-PAN 系統(%)	药典法 ³⁾ (%)
CaCO ₃	10	室 温	6—10	99.42	铬黑T 99.51	99.64	-0.22	葡 萄 糖 酸 鈣	100.2	99.26
MgSO ₄ ·7H ₂ O	10	室 温	8—10	99.44	铬黑T 99.52	99.32	+0.12	硫 酸 鎂 中 之 Mg	41.38	42.86
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	3—6	沸 5' 室 温 滴 定	6—10	106.7	茜 黄 鈉 105.7	119.5 ⁴⁾	—	氫 氧 化 鋁 凝 胶 中 之 Al	50.05	50.48
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	3—10	室 温	8—10	99.70	铬黑T 100.1	99.80	-0.10	氧 化 鋅	100.7	101.3
FeSO ₄ ·7H ₂ O	4—5	30°C 以 下	8—10	103.4	磺 化 水 楊 酸 101.2	103.1	+0.30	枸 橼 酸 鉄 鈎 中 之 Fe	16.99	16.62
Pb(NO ₃) ₂	3—4	室 温	10	99.78	儿 茶 酚 紫 99.60	100.0	-0.22	硫 酸 鈉	100.1	100.0
Bi[制成 Bi(NO ₃) ₃ 溶液]	1.5—6	室 温	8—10	99.77	磺 化 鈉 儿 茶 酚 紫 99.85 99.16	99.64	+0.13	碱 式 水 楊 酸 鈎 中 之 Bi	48.40	48.67
CuSO ₄ ·5H ₂ O	3—10	室 温	5—10	99.73 ⁵⁾	紫 脞 酸 鈎 98.24	99.72	+0.61	枸 橼 酸 鈉	99.65	99.77
Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	4—10	室 温	6—7	102.7	铬黑T 103.1	102.5	+0.02	升 汞 巴 比 妥	100.6 100.4	—
BaCl ₂ ·2H ₂ O	10	室 温	15—20	100.8	铬黑T 不易 观察	100.2	+0.60	硫 酸 阿 託 品	103.0	99.84 ⁶⁾
Cr+++	3—5	沸 5' 室 温 滴 定	5—6	見 表 2	铬黑T 不易 观察	—	—	硫 酸 阿 託 品	103.8	99.84

1) 室温表示在絡合过程中不需要加热,煮沸已可得到准确结果。

2) 化学法指重量法或其他容量法。

3) 药典法指 1953 年版中华人民共和国药典。

4) 重量法偏高。

5) 由紫红色到黄绿色为终点。

6) British Pharmacopoeia, 1958, p. 740.

表 2 Cu-PAN 系統測定 Cr⁺⁺⁺ 的結果

pH	取用 Cr (毫克)	緩冲液 (毫升)	0.01037 M EDTA (毫升)	煮沸時間 (分)	0.01024 M Cu ⁺⁺ (毫升)	測得 Cr (毫克)	偏差 (毫克)
3.5	10.40	5	25.00	10	5.50	10.55	+0.15
3.5	10.40	5	25.00	10	4.95	10.85	+0.45
3.5	5.20	5	12.00	5	2.12	5.38	+0.18
3.5	5.20	5	13.00	5	3.36	5.22	+0.02
3.5	3.12	5	6.00	5	0.16	3.15	+0.03
3.5	3.12	5	6.00	5	0.24	3.11	-0.01
3.5	1.04	5	5.00	5	3.10	1.05	+0.01
3.5	1.04	5	5.00	5	3.12	1.04	0
3.5	0.52	3	2.00	5	1.03	0.53	+0.01
3.5	0.52	3	2.00	5	1.02	0.54	+0.02
3.5	0.52	3	2.00	5	1.06	0.52	0

平均偏差 = $\frac{\sum |d|}{n} = \pm 0.08$.

(三) Cu-PAN 絡合物的組成及穩定性

pH 2—11 时, PAN 的乙醇溶液的吸收光譜的最大吸收峯为 470 毫微米; Cu-PAN 絡合物的吸收光譜的最大吸收峯为 550 毫微米,絡合物的消光值随 pH 值上升而增加(图 1). 因此,在 pH 2—11 时, PAN 不象鉻黑 T 或紫脞酸鉍等随溶液 pH 不同而改变色調; Cu-PAN 絡合物在 pH 2—11 間只有一种組成. 在这些 pH 范围内都可用 PAN 作 Cu 的絡合滴定.

Cu-PAN 絡合物的穩定常数是 用 Job 的浓比递变法測定的,其結果: pH 2 为 1.4×10^6 ; pH 4 为 1.9×10^6 ; pH 6 为 1×10^5 ; pH 8 为 7.5×10^4 ; pH 10 为 2.1×10^5 . Cu: PAN 为 1:1.

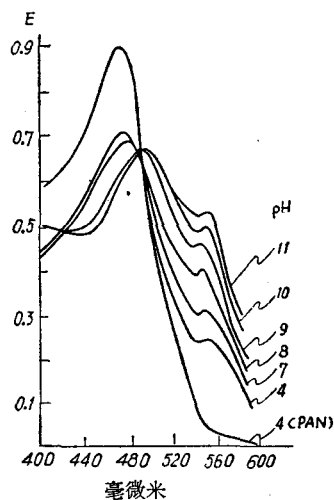


图 1 Cu-PAN 乙醇溶液的吸收光譜

討 論

1. Cu-PAN 的穩定性能符合容量分析的要求,即:

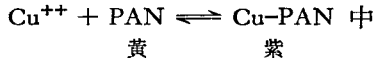
$$10^4 < K_{Cu-PAN} < K_{Cu-EDTA}$$

如果以 0.1 M Cu⁺⁺ 与 0.1 M EDTA 相互滴定,在 pH 3—5 时, $pK_{Cu-PAN} \pm 1$ 的数值落在滴定曲綫的 pCu 突跃范围之內 (pCu 4.3—15.8). 因此,用 PAN 做指示剂时,可用 EDTA 直接滴定 Cu⁺⁺,誤差在容量分析所允許的范围之內.

2. 根据 Schwarzenbach 对金属指示剂变色范围的計算方法^[7],

$$\text{指示剂变色百分数} = \frac{[F]'}{[F]_t} = \frac{100}{1 + [M](K_1)_H}$$

此处 [M] 指滴定終点时的 [Cu⁺⁺], (K₁)_H 指在一定酸度中的 K_{Cu-PAN}. 在



若取 50% 的变色点即橙色为终点, 则在 pH 2—10 范围内变色时, Cu^{++} 的浓度应为 10^{-4} — 10^{-6} M 之間。故用 PAN 为指示剂, 在 pH 2—10 中, 用 Cu^{++} 液回滴, 以橙色为终点的方法是比较准确的。

3. 在 Cu-PAN 系统中用 EDTA 滴定金属离子时, 若 $K_{\text{Mc-EDTA}}$ 大于 $K_{\text{Cu-EDTA}}$, 则测定准确度高; 当 $K_{\text{Mc-EDTA}}$ 较小时 (如在 Ba^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} 等的情况中), Cu^{++} 将使 Ba-EDTA 中的 EDTA 置换而有降低测定灵敏度与准确度的可能。而今在 pH 10 时, $K_{\text{Cu-PAN}}$ 在 10^5 以上, 若在滴定时多加一些指示剂, 则在接近终点时, Cu^{++} 优先与 PAN 作用而使 Ba^{++} 等不致有显著的置换, 因而在 Ba^{++} 的滴定中变色突跃比用铬黑 T^[8] 明显, 结果也相当准确。

4. 除 Cu^{++} 以外的其他离子如 Zn^{++} , Hg^{++} , Bi^{+++} 及 Pb^{++} 等虽亦能与 PAN 络合, 但当 PAN 的量比测定离子的浓度大时, 所形成的络合物无特征性吸收, 因而 PAN 不宜用作 EDTA 直接滴定这些盐类的指示剂, 否则结果偏低(表 3)。

表 3 直接法与回滴法的比较

离 子	直 接 滴 定	用 Cu^* 回滴	化 学 法
Zn	97.38	100.0	99.80
	98.45	99.5	
	98.40	100.0	
	96.35	100.0	
	97.38	100.5	
Bi	97.59	99.74	99.64
	97.47	99.56	
	97.47	99.93	
	97.45	99.74	

由于上述结果, Cu-PAN 系统可推广作为金属络合量法的万用指示剂, 且在不同 pH 时, 在混合物中可以分别测定二种离子, 如 Fe^{+++} 和 Ca^{++} 等。

结 论

1. 重新研究了 EDTA 络合量法中用 Cu-PAN 系统做指示剂的滴定条件, 并确定橙色为终点突跃颜色, 肯定了操作方法, 测定准确度在 1% 以内。

2. 建立了用 Cu-PAN 系统滴定微量铬盐的方法, 并得到满意结果, 测定的平均偏差为 ± 0.08 毫克, 这是铬黑 T 指示剂所不及的地方^[9]。

3. 用 Cu-PAN 系统滴定 Ba^{++} 时比用铬黑 T 准确, 终点清晰。

4. 测定了 Cu-PAN 络合物的组成及稳定常数, 给 Cu-PAN 系统的络合量法准确性提供了理论根据。

[注] 本文工作是由上海第一医学院药系分析化学教研组全体教师、1959 年本系毕业生 12 名及本组 1960、1961 两年进修生参加共同完成的。

参 考 文 献

- [1] Liu Ch. I.: Thesis, University of Illinois, 1951.
- [2] 上海第一医学院药理学系药化教研组: 絡合指示剂——1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚的合成及其应用, 化学世界, 1960, (6), 279.
- [3] (a) Cheng, K. L. and Bray, R. H.: 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol as a Possible Analytical Reagent, *Anal. Chem.*, 1955, 27, 782.
(b) Cheng, K. L.: Complexometric Titration of Copper and Other Metals in Mixture, *ibid.*, 1958, 30, 243.
- [4] (a) Cheng, K. L. and Williams, jun T. R.: Complexometric Titration of Scandium with PAN as Indicator, *Chemist Analyst*, 1955, 44(4), 96.
(b) Cheng, K. L.: Complexometric Titration of Indium, *Anal. Chem.*, 1955, 27, 1582.
- [5] (a) Flaschka, H. und Abdine, H.: Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure XV. and XVI., *Mikrochim. Acta*, 1956, (4—6), 770—777 and 1957, (1—3), 1.
(b) Flaschka, H. and Abdine, H.: Complexometric Micro-titrations using PAN as indicator, *Chemist Analyst*, 1956, 45(1), 2—3.
- [6] Pease, B. F. and Williams, M. B.: Spectrophotometric Investigation of the Analytical Reagent 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and its Copper Chelate, *Anal. Chem.*, 1959, 31, 1044.
- [7] G. 許伐辰巴赫 (Schwarzenbach) 著, 馬立人等譯: 絡合滴定法, 1960, p. 30, 科学出版社.
- [8] (a) Manns, T. J., Reschovsky, M. U. and Certa, A. J.: Volumetric Determination of Barium with Ethylene-diaminetetraacetate, *Anal. Chim. Acta*, 1954, 10, 517—519.
(b) Sijderius, R.: Direct Titratric Determination of Barium with Ethylenediaminetetraacetate, *Anal. Chim. Acta*, 1954, 10, 517.
- [9] (a) Wehber, P.: Chelatometric VII. Das Zersetzungsprodukt von Bindschedlers Grün als Redoxindikator 3. Komplexometrische Bestimmung von Chrom (III)-salz, *Z. Anal. Chem.*, 1956, 150, 186.
(b) Doppler, G. und Patzak, R.: Die Bestimmung von Chrom (III)-salzen mit Komplexon III (EDTA), *Z. Anal. Chem.*, 1956, 152, 45.

DETERMINATION OF Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Zn^{++} , Fe^{+++} , Pb^{++} , Bi^{+++} , Hg^{++} , Cu^{++} BY EDTA TITRATION USING Cu-PAN SYSTEM

LU MING-LIEN, LIU TA-CHUN AND CHING TZE-LING

(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, The First Medical College of Shanghai)

ABSTRACT

The application of Cu-Pan system EDTA titration of some cations was reinvestigated systematically. The influence of various factors such as pH, temperature, quantity of indicator used, was studied in some detail. The stability constants of Cu-PAN complex were found to be 1.4×10^6 , at pH 2; 1.9×10^6 , at pH 4; 1×10^5 , at pH 6; 7.5×10^4 , at pH 8; and 2.1×10^5 , at pH 10. Based upon the above observations an improved method was suggested as follows:

Dissolve a certain amount of salt sample in distilled water or dilute hydrochloric acid to make a solution of about 0.02 M. in concentration. Pipette 10 ml. of this solution accurately into a beaker. Add 5 ml. of acetate buffer or other suitable buffer as required for the specified sample. About 20% excess of standard disodium EDTA solution is added and then 10—15 ml. of alcohol. Titrate with 0.02 M. standard Cu^{++} solution until the color of the solution changes from yellow to orange red, using 5—10 drops of 0.1% of methanolic solution of PAN as indicator.

The method gave a more distinct end point in determination of Ba^{++} and Cr^{+++} in comparison with the method using Eriochrome black T as indicator.