

铋、铝、钙、镁混合盐类的乙二胺 四乙酸二钠盐电流滴定法

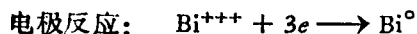
翁元凯 李惠珍

(南京药学院分析化学教研组)

在治疗胃病的药物中,有很多是铋、铝、钙、镁盐类的混合物,测定这些混合物中各成分的含量,如按照经典的方法,是非常耗时的。Brookes 及 Johnson 两氏^[1]曾采用乙二胺四乙酸二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, 以下简称 EDTA) 作为滴定剂,在不同的 pH 值并应用多种指示剂,对该类药物中的各成分拟就比較簡易的容量测定方法,然而它的应用范围仍受着許多的限制。后来, Reilly, Scribner 及 Temple 三氏^[2]又利用 EDTA 在不同 pH 值与各种金属离子結合的特点,以及金属离子的阴极扩散电流和汞的阳极扩散电流,对一些金属离子的混合物如 Bi-Pb-Ca, Fe-Mn, Cu-Ca 进行电流滴定,此法的操作步驟简单,結果也很准确。

作者参考 Reilly 等氏的方法,拟定出用 EDTA 测定铋、铝、钙、镁混合盐类的各別成分的电位滴定法,方法系按下述四步进行:

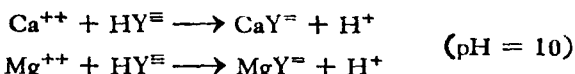
一、在 pH 值 1.5 至 2 間,用 EDTA 滴定铋,并于 -0.25 v 測量电流的变化。



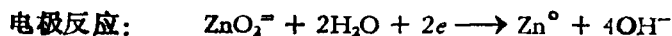
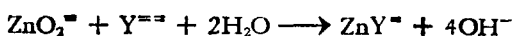
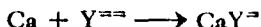
二、在测毕铋的溶液中,加入过量的 EDTA 标准液,調节 pH 值至 8,用硝酸鈣标准液滴定多余的 EDTA,于 $+0.05\text{ v}$ 測量滴定过程中电流的变化,由此求得铝、钙、镁的总含量。



三、取另一份样品,加三乙醇胺以掩蔽铝、铋,在 pH = 10 及 $+0.02\text{ v}$ 时測量电流的变化,从而求得钙、镁的总含量。



四、再取一份样品,于乙酸性溶液中,用 H_2S 除去铋后,在強硷性溶液中以 Zn^{++} 作指示剂,在 -1.6 v 用間接法測定鈣量。



实 验 部 分

试剂

0.1 M EDTA 标准液：准确称取精制的乙二胺四乙酸 29.2244 克，以 0.2 M NaOH 溶解使恰成 1000 毫升，其浓度为 0.1000 M，曾以化学纯碳酸钙核验过。

0.05 M 硝酸钙标准液：精密称取碳酸钙，化学纯，5.0045 克，以最少量稀硝酸溶解后，再用水稀释至恰为 1000 毫升。

锌盐指示剂：称取氧化锌，化学纯，0.163 克，以最少量硝酸溶解后，用氢氧化钾液中

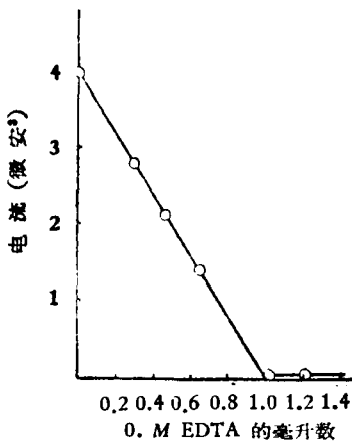


图 1 镉的滴定曲线

用量：镉、铝、钙、镁时各液各 2ml，
内含 镉 21.0 mg，铝 2.70 mg，
钙 4.01 mg，镁 2.43 mg

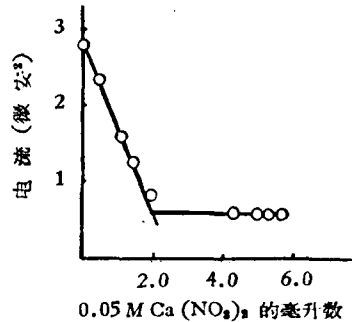


图 2 铝、钙、镁总量的滴定曲线

用量：同图 1 所示，并加 0.1 M EDTA 标准液共 5.00 ml (其中包括测定镉的用量)

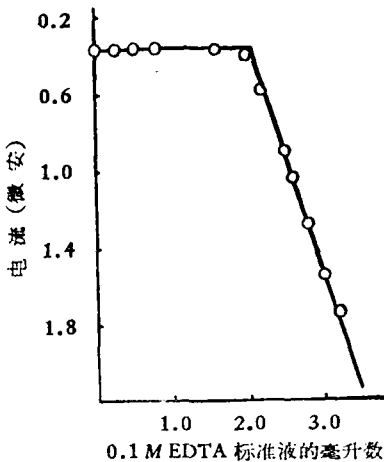


图 3 钙、镁总量的滴定曲线

用量：同图 1 所示

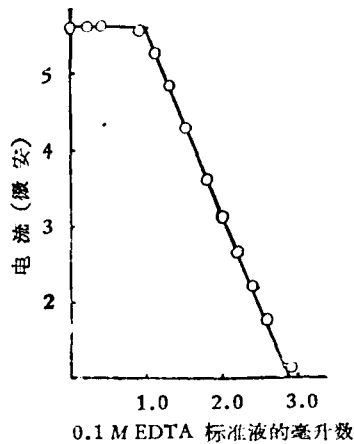


图 4 钙的滴定曲线

用量：同图 1 所示

和,再加固体氢氧化鉀 12 克,以水稀釋至 100 毫升。

三乙醇胺及酸、鹼等:均為國產化學純品。

儀器

極譜儀:國產科偉廠出品 611 型。

電解池:125 毫升平底三頸燒瓶。

手續

精密稱取金屬鉍,化學純,1.0450 克,金屬鋁,化學純,0.1349 克,金屬鎂,化學純,0.1216 克及碳酸鈣,化學純,0.5005 克,分別用最少量的硝酸溶解後,各以水稀釋至恰為 100 毫升,是為貯備液。在測定時,分別用吸管吸取一定量的貯備液,按下述步驟進行電流滴定。

一、鉍的測定 分別用吸量管,各取一定量上述的貯備液,混合,以 3 N NaOH 液中和至剛呈現混濁,加一氯乙酸 1 克,此時溶液的 pH 值約為 1.5,用水稀釋至約 100 毫升,加 0.5% 動物膠 0.5 毫升,通入潔淨的氫氣約 15 分鐘,用 0.1 M EDTA 標準液滴定,于 -0.25 v 測量電流的變化。滴定曲線見圖 1。

二、鋁、鈣、鎂總量的測定 在測畢鉍鹽的反應液中,加過量的 0.1 M EDTA 標準液,用 3 N NaOH 液調節 pH 值至 4,加熱近沸,冷卻,加 0.5% 動物膠液 2 毫升,硝酸鉍 1 克,以 6 N 氨水調節 pH 值至 8,用 0.05 M 硝酸鈣標準液滴定多餘的 EDTA,于 $+0.05$ v 測量電流的變化。實驗中發現,鋁雖可在 pH 4 時與 EDTA 結合,可是反應速度很慢,特別是在臨近終點時,反應進行得更緩慢,因此加入過量 EDTA 並加熱近沸促使鋁與 EDTA 迅速結合,再用硝酸鈣標準液回滴多餘的 EDTA。滴定曲線見圖 2。

三、鈣、鎂總量的測定 另取一份貯備液,加三乙醇胺 10 克,用水稀釋至約 100 毫升,加 0.5% 動物膠液 1 毫升,再以 6 N HNO₃ 調節 pH 值至 10 後,用 0.1 M EDTA 標準液滴定,于 $+0.02$ v 測量電流的變化。此時,鋁、鉍均被三乙醇胺掩蔽,不再與 EDTA 結合,因此測得的是鈣與鎂的總量。滴定曲線見圖 3。

四、鈣的測定 另取一份貯備液,用氢氧化鉀及乙酸調節 pH 值至 4,通 H₂S 除去鉍^[3],再以氢氧化鉀液調節 pH 值至 8 附近。然後仿照 Laitinen 及 Sympson 二氏的方

表 1 鉍、鋁、鈣、鎂混合鹽類的滴定結果表

所取貯備液量 (ml)				實際含量 (mg)				實驗測得量 (mg)				誤差 (mg)			
Bi	Al	Ca	Mg	Bi	Al	Ca	Mg	Bi	Al	Ca	Mg	Bi	Al	Ca	Mg
2.0	2.0	2.0	2.0	21.0	2.70	4.01	2.43	21.0	2.78	4.01	2.38	0	+0.08	0	-0.05
								21.0	2.65	4.01	2.45	0	-0.05	0	+0.02
								21.2	2.75	3.89	2.43	+0.2	+0.05	-0.12	0
1.0	2.0	1.0	1.0	10.5	2.70	2.00	1.22	10.5	2.75	2.00	1.20	0	+0.05	0	-0.02
								10.5	2.70	2.00	1.24	0	0	0	+0.02
								10.5	2.73	1.96	1.22	0	+0.03	-0.04	0
1.5	2.0	2.5	2.5	15.8	2.70	5.01	3.04	15.8	2.67	5.01	3.04	0	-0.03	0	0
2.5	2.0	2.5	2.5	26.3	2.70	5.01	3.04	26.1	2.75	5.01	3.04	-0.2	+0.05	0	0

法,加鋅盐指示剂液 10 毫升,此时有氢氧化鎂沉淀生成,用水稀释至約 100 毫升,通入洁淨的氫气約 15 分钟,于 -1.6 v 测量电流的变化. 实验証明,硫化鋁及氢氧化鎂均不吸附鈣离子,因此并不妨碍鈣的測定. 滴定曲线见图 4. 在測定鈣量时,曾試用 Pribil 氏^[1]提出的采用鋅氨絡离子作指示剂并維持反应液的氨浓度在 4 至 5N 間的方法,发现該法的准确度較差.

在上述測定中,鋁的含量系由鋁、鈣、鎂总量与鈣、鎂总量的差求得;鎂的含量由鈣、鎂总量与鈣量的差求得. 实验結果如表 1.

結 論 及 討 論

一、提出了鋁、鋁、鈣、鎂混合盐类的电流滴定法.

二、由于我們采用了体积較大的反应液(約 100 毫升),遂使稀释效应所引起的誤差达到很小的程度,因此測得的电流数值并不給予体积校正. 同样的道理,在測定鋁与鈣的例子中,我們只在开始的时候通入氫气,在嗣后的滴定过程中并不必須繼續通入.

三、在測定鈣、鎂总量的时候,我們是用三乙醇胺掩蔽鋁及鋁的. 实验証明三乙醇胺應該过量很多;如用量較少(曾用过 5 克的量),在測定电流的变化时,会发现汞的阳极扩散电流有逐漸降低的現象. 这說明,在有过量的 EDTA 存在时,原来已被三乙醇胺掩蔽的鋁及鋁似有解离的趋向.

参 考 文 献

- [1] Brookes, H. E., Johnson, C. A., *J. pharm. pharmacol.*, 1955, 7, 836.
- [2] Reilly, C. N., Scribner, W. G., Temple, C., *Anal. Chem.* 1956, 28, 450.
- [3] Laitinen, H. A., Sympson, R. F., *Ibid.*, 1954, 26, 556.
- [4] Pribil, R., *Chem. Listy*, 1952, 46, 535; *C. A.* 1952, 11033a; *Комплексоны в химическом анализе*, стр. 159. Москва, 1955.

AN AMPEROMETRIC TITRATION METHOD FOR THE ANALYSIS OF MIXTURES OF BISMUTH, ALUMINIUM, CALCIUM AND MAGNESIUM SALTS

OONG YUEN-KAI LEE HWEI-CHEN

(Department of Analytical Chemistry, the Nanking Pharmaceutical College)

ABSTRACT

An amperometric titration method for the analysis of mixtures of bismuth, aluminium, calcium and magnesium salts was studied and a procedure was proposed below.

Stock solutions were prepared by dissolving samples of bismuth metal (C.P.), aluminium metal (C.P.), magnesium metal (C.P.) and calcium carbonate (C.P.) each equivalent to 0.005 *M* separately in the minimum amount of nitric acid and then diluted with water accurately to 100 ml. For determination, an exact amount of each of the stock solutions was pipetted into a 125 ml 3-necked flask (flat bottomed) and titrated amperometrically according to the following four steps.

1. Determination of bismuth: The sample solution was adjusted to pH 1.5 to 2 with solid chloroacetic acid. Add 0.5 ml of 0.5% gelatin solution and sufficient quantities of water to make the total volume about 100 ml. After bubbling in hydrogen for 15 minutes, the solution was titrated with 0.1 *M* EDTA. Current measurements were made at -0.25 v vs S.C.E.

2. Determination of the total amount of aluminium, calcium and magnesium:

After the bismuth end point, the reaction mixture was treated with an excess amount of 0.1 *M* EDTA. Heat to nearly boiling to hasten the reaction between aluminium ions and EDTA. The excess EDTA was back titrated with 0.05 *M* calcium nitrate solution after the mixture was adjusted to pH 8 with 6 *N* ammonia. The current was measured at $+0.05$ v vs S.C.E.

3. Determination of the total amount of calcium and magnesium: To another fresh portion of the stock solution, 10 g of triethanolamine was added to mask aluminium and bismuth ions. 1 ml of 0.5% gelatin solution and 90 ml water were added and the pH was adjusted to 10 with 6 *N* nitric acid. The end point was then determined by measuring the increase in concentration of excess EDTA as indicated by current measurements at $+0.02$ v vs S.C.E.

4. Determination of calcium: The titration of calcium was carried out according to the method proposed by Laitinen and Sympton^[3] using zinc ion as the indicator except that the bismuth ion present was removed previously with hydrogen sulfide and the applied potential was maintained at -1.6 v vs S.C.E.