

EDTA 示波极谱滴定葡萄糖酸钙

黄铁华 潘定华 高 鸿*

(南京铁道医学院卫生系; *南京大学化学系)

摘要 使用汞膜电极,在 pH 6 左右的醋酸-醋酸钠缓冲液中,或在 pH 9~10 的硼砂-氢氧化钠-醋酸钠缓冲液中,EDTA 的 $dE/dt-E$ 曲线上有明显的切口,可用来测定非示波极谱活性金属离子⁽¹⁾,但在 0.01 M NaOH 底液中,EDTA 的切口不明显。在同样的电极和底液条件下,EDTA 的 $dE/dt-t$ 曲线却有很敏锐的切口,可用于滴定葡萄糖酸钙。在氢氧化铵-氯化铵底液中,用 EDTA 滴定 Zn^{++} 时, $dE/dt-t$ 曲线上的阳极支与阴极支切口都很敏锐,以上事实说明,有时使用 $dE/dt-t$ 曲线比 $dE/dt-E$ 曲线更好。

关键词 示波极谱滴定; 葡萄糖酸钙; EDTA

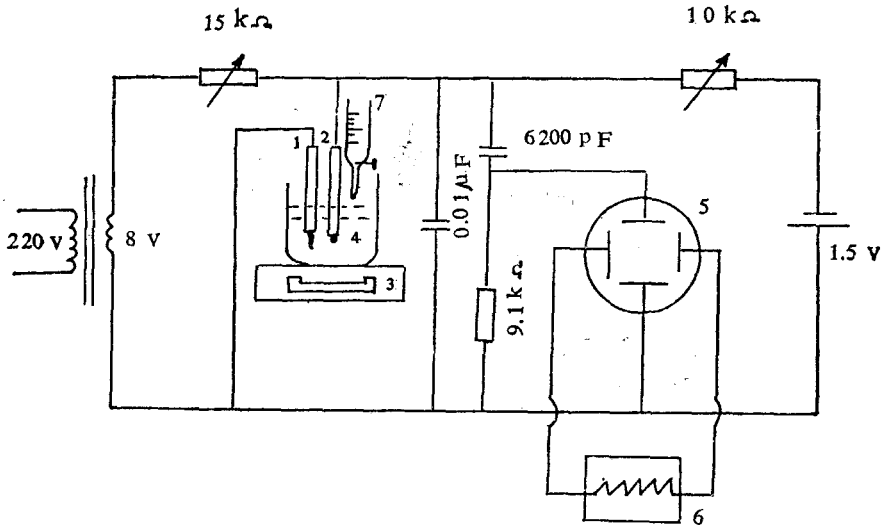
$dE/dt-E$ 曲线因有独特优点被广泛应用于滴定分析。使用汞膜电极,在 pH 6 左右的醋酸-醋酸钠缓冲液中,或在 pH 9~10 的硼砂-氢氧化钠-醋酸钠缓冲液中,EDTA 的 $dE/dt-E$ 曲线上有明显的切口,可用于滴定非示波极谱活性的金属离子。但在 0.01 M NaOH 底液中,EDTA 的切口不明显(见图 1),而且位置靠近左侧亮点,这种切口不灵敏,不能用于滴定分析。但在同样的电极和底液条件下,采用 $dE/dt-t$ 曲线却可得到良好结果。Heyrovsky 曾采用高压高阻线路,使去极剂在 $dE/dt-t$ 曲线上产生折扭⁽²⁾。本文采用低压低阻线路,并控制一定的交、直流电压,去极剂在 $dE/dt-t$ 曲线上能产生切口。凭藉切口的出现或消失指示滴定终点。将这种方法应用于 EDTA 滴定葡萄糖酸钙,结果与中国药典法一致,而且由于终点指示不受不溶物及被测液颜色的影响,可不必除去辅料而直接滴定葡萄糖酸钙片剂,比药典方法⁽³⁾简便。在氢氧化铵-氯化铵底液中,用 EDTA 滴定 Zn^{++} 时 $dE/dt-E$ 曲线上阴极支切口不够灵敏⁽⁴⁾,而在 $dE/dt-t$ 曲线上, Zn^{++} 的阴极支与阳极支切口均十分灵敏。以上说明,在示波极谱滴定分析中,在某些情况下,使用 $dE/dt-t$ 曲线比 $dE/dt-E$ 曲线更有效。与经典指示剂法相比,克服了指示剂易僵化、封闭及易受不溶物和颜色干扰的缺点。操作快速,终点明确。



Fig 1. Incision of EDTA in matrix of 0.01M NaOH
1. Curve of $dE/dt-E$; 2. Curve of $dE/dt-t$

(一) 仪器装置

线路: 如图 2 装置。

Fig 2. Circuit for curve of $dE/dt-t$

1. Reference electrode (tungsten electrode)
2. Indicator electrode (mercury film electrode)
3. Electromagnetic stirrer
4. Electrolytic cell
5. Oscillograph
6. Sync-source
7. Buret

示波器：ST—9 型简易示波器（镇江电子仪器厂），使用时将“同步”键推向“电源”一端。

电极：指示电极为铂球镀银沾汞电极，参比电极为钨电极

铂球的镀银和沾汞：过去都采用剧毒的银氰电镀液⁽⁵⁾，本文采用无毒的银氨电镀液。方法为：取 AgNO_3 1 g，加 5 N 氨水 40 ml，置于 100 ml 烧杯中，以待镀铂球为负极（铂球预先经热王水和稀硝酸处理，再用硫酸亚铁铵浸泡片刻后洗净），以铂片为正极，控制电镀电流 0.1 mA，静止镀银 12 小时以上，取出洗净，即可沾汞。镀后可长期使用，数月不变质。

(二) 试剂

1. 0.1 N 锌标准液：取无砷锌粒，依次用 6 N 盐酸、蒸馏水、丙酮洗涤，在 110°C 烘 5 min 后，准确称取 0.65 g，溶于适量盐酸中，稀释至 100 ml。

2. 0.05 N EDTA 液：取 EDTA 约 19 g，加适量水使溶解成 1000 ml，摇匀。

EDTA 液的标定：准确移取 10 ml 标准锌液于 100 ml 烧杯中，加入 10 ml 水和 3 ml 氢氧化铵—氯化铵缓冲液，插入二电极，控制交流电阻为 $6.8\text{ k}\Omega$ ，直流电阻为 $5.8\text{ k}\Omega$ ，用 EDTA 液滴至锌切口消失为终点（见图 3）。与中国药典标定法相比较，结果吻合（见表 1）。

3. 氢氧化铵—氯化铵缓冲液(pH 10)：取 5.4 g 氯化铵，加入 35 ml 浓氨水，用水稀释至 100 ml。

(三) EDTA 滴定葡萄糖酸钙注射液

取针剂 4 支，含葡萄糖酸钙约 4 g，加水稀释至 100 ml，摇匀后作为待测样液。准确移取样液 10 ml 于 100 ml 烧杯中，加入 5 ml 水和 3 ml 0.1 N 氢氧化钠溶液。控制直流电阻

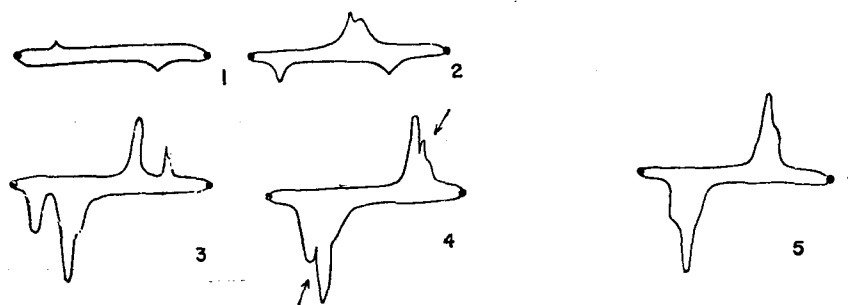


Fig 3. Oscillogram of titration of zinc with EDTA

1. Before titration
2. Titrating with EDTA
3. Continue titrating
4. Before end-point
5. End-point (incision disappears)

6.8 k Ω , 交流电阻 10.8 k Ω , 用 EDTA 滴定至 EDTA 的特征切口出现为终点, 滴定过程中, $dE/dt-t$ 曲线稳定不变, 近终点时, 随 EDTA 的逐滴加入, 切口位置上的曲线部分发生跳动, 预示终点接近。终点时, EDTA 的锋利切口明确而灵敏地显示出来(见图 4)。另准确移取 10 ml 样液用中国药典法测定, 两种方法结果一致(见表 2)。

(四) EDTA 直接滴定葡萄糖酸钙片

由于片剂中辅料的影响, 不能用指示剂法直接滴定。中、英、美国药典采用过滤或灼烧的方法除去辅料, 再用 EDTA 滴定澄清的溶液^(3,6,7)。采用本法无须考虑不溶物和颜色对终点指示的影响, 可直接滴定。取葡萄糖酸钙片 15 片(每片 0.5 g), 研细, 精密称出适量(约相当于葡萄糖酸钙 1 g), 加水约 50 ml, 微热使葡萄糖酸钙溶解, 放冷至室温, 移置 100 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。摇匀后, 准确移取 25 ml 悬浊液于 100 ml 烧杯中, 加入 20 ml 水和 3 ml 0.1 N 氢氧化钠液, 用 EDTA 滴至示波极谱终点。剩下的样液按中国药典法⁽³⁾测定。两法结果一致(见表 3), 但本法简便快速。

Tab 1. Standardizing EDTA: comparison of two methods

Oscillographic titration		Chinese pharmacopoeia method	
EDTA ml	N	EDTA ml	N
18.81	0.05008	18.81	0.05008
18.80	0.05011	18.81	0.05008
18.80	0.05011	18.80	0.05011
	mean 0.05010		mean 0.05009



Fig 4. Oscillogram of titration of calcium gluconate with EDTA

1. Before end-point;
2. End-point (incision appears)

Tab 2. Determination of calcium gluconate injection: comparison of two methods

Oscillopolarographic titration		Chinese pharmacopoeia method	
EDTA ml	mg	EDTA ml	mg
18.60	417.8	18.58	417.4
18.60	417.8	18.60	417.8
18.61	418.1	18.60	417.8
mean 417.9		mean 417.7	

Tab 3. Determination of calcium gluconate tablets: comparison of two methods

No	Oscillopolarographic titration (mg)	Chinese pharmacopoeia method (mg)
1	1042	1042
2	997	997
3	979	978
4	975	973
5	932	932
6	1240	1240

(五) 讨论

1. 交流电阻与直流电阻的阻值对示波图有较大影响, 必须控制一定的阻值。

2. 在 NaOH 底液中 EDTA 在 $dE/dt-t$ 曲线上的切口灵敏。在碳酸钠-硼砂缓冲液中 (pH 11), 该切口也十分灵敏, 但如加入 KCl, 则在切口位置上产生一个平坡, 使切口迟钝。在 pH 8 的磷酸二氢钾-氢氧化钠缓冲液中, EDTA 的切口也十分灵敏, 加入氢氧化钠至 pH 10, 仍有灵敏切口。但在氢氧化铵-硝酸铵缓冲液、醋酸-醋酸钠缓冲液和氢氧化铵-氯化铵缓冲液中, 均未发现此切口。高浓度的氯离子对此切口有影响。

3. 在用 EDTA 液滴定钙时, 若加入的 0.1 N 氢氧化钠液太少, 则会因酸度太高而使络合不完全, 加入量如太多 (大于 5 ml), 会使切口迟钝。

4. 在氢氧化钠底液中, 微量 EDTA 即产生特征切口, 随 EDTA 的继续加入, 切口逐渐变深, 直至切口与曲线的平坦部分联成一片而消失。

参 考 文 献

1. 陶曙光等: 氨羧络合剂在示波极谱滴定中的应用. 高等学校化学学报 待发表
2. Longmuir I S: *Advances in Polarography*, vol. I, pp 11~25, Pergamon Press, London, 1960
3. 中华人民共和国药典, 593 页, 1977 年版, 二部
4. 翁筠蓉等: 交流示波极谱滴定的研究 (III) EDTA 滴定锌及镉测定亚铁氧化物. 南京大学学报 (自然科学版) (1): 53, 1980
5. 黄铁华等: 交流示波极谱滴定在药物分析中的应用 (I). 四苯硼钠滴定甲基硫酸新斯的明注射液. 药学学报 17:534, 1982
6. *British Pharmacopoeia*, p 743, 1980
7. *United States Pharmacopoeia*, XX ed, p 109, 1980

OSCILLOPOLAROGRAPHIC TITRATION OF CALCIUM GLUCONATE WITH EDTA

HUANG Tie-Hua, PAN Ding-Hua and GAO Hong (Hung Kao)*

(The Nanjing Railway Medical College; *Department of Chemistry, Nanjing University)

ABSTRACT In the buffers of HOAc—NaOAc (pH 6) or $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ —NaOH—NaOAc (pH 9~10), EDTA gives an incision on dE/dt -E curve, which can be used to determine the end-point of titration of oscillopolarographically inactive metal ions, when mercury film electrode is used. In 0.01 N NaOH solution, the incision on dE/dt -E curve due to EDTA is too ambiguous and cannot be used in titration, but the incision on the dE/dt -t curve is very sharp and sensitive and can be used to determine the end-point of EDTA titration of calcium gluconate. In NH_4OH - NH_4Cl buffer solution, both anode and cathode incisions of Zn^{++} on dE/dt -t curve are sensitive and sharp. Therefore, sometimes dE/dt -t curve is better than dE/dt -E curve.

Key words Oscillopolarographic titration; Calcium gluconate; EDTA

《医药工业》1985年征订启事

本刊是国家医药管理局医药工业情报中心站主办的全国性、综合性医药学术刊物，国内外公开发行。旨在交流医药工业生产、科研成果和经验，为提高生产、科研技术水平和促进医药工业发展服务。兼顾学术性、实用性、知识性。读者对象是医药工业从业人员、药师、药院校师生和医疗卫生工作者。

本刊主要栏目有：“工艺研究”、“制剂研究”、“药物分析和质量”、“新药研究”、“药理与临床”、“制药装备”、“经验交流”、“试剂与中间体”、“综述与专论”、“研究快讯”、“博士、硕士学位论文摘要”、“科研文摘”、“医药产品介绍”、“技术讲座”、“消息动态”等。

本刊为月刊，每期48页，定价0.50元，请向全国各邮电局订购(代号4-205)。国外发行：国家医药管理局上海医药工业研究院(上海市北京西路1320号)。