

Disciplina de chimie farmaceutică a I.M.F. din Tg.-Mureș (cond.: prof. L. Martonfi)

DATE REFERITOARE LA DOZAREA COMPLEXONOMETRICĂ A FOSFAȚILOR DE CALCIU.

I. Veréph. L. Fülöp, Ștefania Neumann

Pentru dozarea fosfaților de calciu se cunosc mai multe metode în literatura de specialitate.

Farmacopeea Română ed. VII-a, prescrie la determinarea cantitativă a fosfatului de calciu bibazic și tribazic următoarea metodă titrimetrică: se dizolvă sarea respectivă într-o soluție titrată de acid clorhidric luată în exces, apoi excesul de acid se titrează cu hidroxid de sodiu în prezența indicatorului metiloranj (1, 2).

Alte farmacopei prevăd pe lângă metodele titrimetrice și metode gravimetrice (3).

A. D. Ince și W. A. Forster (4) preconizează o metodă complexonometrică indirectă pentru dozarea fosfatului de calciu tribazic: sarea se dizolvă în acid clorhidric, se tratează cu o soluție de complexon III în exces, iar după alcalinizarea soluției cu amoniac se titrează cu soluție titrată de clorură de zinc în prezența indicatorului eriocromnegru „T”.

Cu determinarea complexonometrică a fosfaților s-au ocupat în țara noastră R. Vasilev și colab. Principiul determinării constă în faptul că ionul fosfat în soluție acidulată cu acid azotic se precipită cu sol. titrată de nitrat de bismut în exces; se filtrează, iar din filtrat se determină bismutul complexonometric, în prezența indicatorului violet de pirocatehină, respectiv, xilenol oranj (5).

În lucrarea de față prezentăm o metodă complexonometrică indirectă pentru dozarea fosfatului de calciu primar, secundar și terțiar.

Metoda elaborată se bazează pe determinarea conținutului de calciu.

Principiul metodei constă în faptul că, un exces de complexon III se poate doza cu precizie cu o soluție titrată de sulfat de cupru, în prezența complexonaților metalelor alcalino-pămîntoase, la pH 10 întrebuintînd indicatorul PAN (1—/2—Piridil—azo/2 naftol) (6).

Avantajul indicatorului PAN folosit la titrare constă în faptul că virajul este mai net (glaben-verde-violet) decît al indicatorului eriocromnegru „T” (albastru-violet-roșu). Pe de altă parte indicatorul PAN are avantajul că nu este influențat de prezența urmelor de fier trivalent ca în cazul indicatorului eriocromnegru „T” (7).

Mersul analizei

O cantitate cunoscută de fosfat de calciu se dizolvă în acid clorhidric normal, i se adaugă complexon III 0,05 M în exces și se titrează cu o soluție titrată de sulfat de cupru 0,05 M, la pH 10, în prezența indicatorului PAN.

Partea experimentală

Dat fiind că fosfații de calciu nu au o compoziție uniformă, la elaborarea metodei am controlat exactitatea retitrării ionului de calciu, în probă de control: la soluția conținînd o cantitate cunoscută de clorură de calciu (cantitate care a fost măsurată dintr-o soluție de bază), se adaugă fosfat disodic în cantitate necesară pentru transformarea acestuia în fosfat tricalcic, apoi i se adaugă acid clorhidric normal, pînă la dizolvarea completă a precipitatului format și soluție complexon III 0,05 M în exces, iar după tratarea cu soluție tampon amoniacal, se titrează excesul de complexon III cu soluție titrată de sulfat de cupru 0,05 M în prezența indicatorului PAN.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul nr. 1.

Din tabel se constată că ionul de calciu s-a retitrat cu precizie de 0,28%.

Dozarea fosfaților de calciu

Reactivi necesari:

- Soluție complexon III 0,05 M.;
- Soluție sulfat de cupru 0,05 M. (cu factorul stabilit prin metodă iodometrică);
- Soluție tampon amoniacal (se dizolvă 54 g NH_4Cl în 500 ml apă, se adaugă 350 ml amoniac 25% și se completează cu apă la 1000 ml);
- Soluție alcoolică de PAN 0,1%;
- Acid clorhidric 1 n.

Se iau aproximativ 0,25 g fosfat de calciu monobazic, respectiv 0,15 g fosfat de calciu bibazic, sau 0,10 g fosfat de calciu tribazic, se cîntăresc exact și se

dizolvă în 10 ml. acid clorhidric 1 n. După aceasta i se adaugă 10 ml apă, 30 ml complexon III 0,05 M, 10 ml soluție tampon amoniacal și 4—5 picături indicator PAN.

Excesul de complexon III se titrează cu soluție de sulfat de cupru 0,85 M de la culoarea galbenă prin verde la violet.

1 ml complexon III 0,05 M corespunde la

0,00517 g	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
0,008605 g	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
0,006803 g	CaHPO_4
0,012608 g	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul nr. 2.

Rezultatele dozării fosfatului de calciu bibazic și tribazic le-am comparat cu rezultatele obținute după determinarea prevăzută în F. R. ediția VII-a. Din tabel reiese că rezultatele determinării după F. R. ediția VII-a sînt concordante cu cele ale dozării complexonometrice.

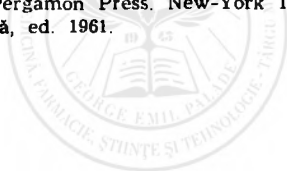
Cei trei fosfați de calciu se pot doza cu o deviație de $\pm 1\%$.

Metoda elaborată de noi are avantajul față de cea prevăzută în F. R. ediția VII-a că nu influențează fosfații alcalini și carbonații și nu necesită un timp îndelungat la filtrare ca celelalte procedee complexonometrice.

Sosit la redacție: 9 iunie 1964

Bibliografie.

1. Farmacopeea Romînă ed. VII; 2. LEBEAU P. et M. N. JANOT: *Traité de Pharmacie Chimique* ed. 1955—1956; 3. Farmacopeea Hungarica ed. V; 4. A. D. INCE and W. A. Forster: *Rapid titration of calcium in tricalcium fosfat with EDTA*. *Analyst* (1960) 85, 608; 5. R. VASILIEV și colab.: *Lucrările prezentate la Conferința Națională de Farmacie, București* (1958), 160; 6. H. A. FLASCHKA: *EDTA — Titrations*. Pergamon Press. New-York 1959, 7. — R. Pribil: *Complexonii în chimia analitică*, ed. 1961.



Tabelul nr. 1.

Cantitatea ionilor de calciu în g	Cantitatea ionilor de calciu retitrați în g	g %	Media g %
0,00416	0,00415	99,76	99,72
0,00235	0,00234	99,57	
0,00520	0,00519	99,80	
0,00832	0,00830	99,75	
0,00705	0,00704	99,85	

Tabelul nr. 2.

Cantitatea luată în lucru în g	Cantitatea găsită în g	% în g	Deviația medie	Media	Media după F. R. VII
Ca (H₂ PO₄)₂, H₂O					
0,2564	0,2390	93,22	-0,13	93,35	-
0,2712	0,2535	93,47	+0,12		
0,2513	0,2346	93,23	-0,22		
0,2500	0,2327	93,08	-0,27		
0,2565	0,2403	93,68	+0,33		
0,2714	0,2538	93,51	+0,16		
0,2518	0,2351	93,41	+0,06		
0,2498	0,2333	93,35	0,00		
CaHPO₄ · 2 H₂O în raport cu subst. uscată					
0,1598	0,1278	79,97	+0,47	79,50	79,92
0,1624	0,1295	79,49	+0,01		
0,1621	0,1288	79,45	-0,05		
0,1594	0,1264	79,29	-0,21		
0,1598	0,1260	79,34	-0,16		
0,1623	0,1293	79,66	+0,16		
0,1595	0,1263	79,17	-0,33		
0,1622	0,1292	79,65	+0,15		
Ca₃ (PO₄)₂					
0,0946	0,0895	94,60	-0,23	94,83	94,53
0,0808	0,0763	94,43	-0,43		
0,0884	0,0832	94,11	-0,72		
0,0891	0,0840	95,39	+0,44		
0,1017	0,0965	94,88	+0,05		
0,1031	0,0979	94,95	+0,12		
0,1106	0,1053	95,20	+0,37		
0,0781	0,0743	95,13	+0,30		