

蛇纹石中 MgO 的测定方法*

张 伟，龚云麒，张国丽

(昆明制药集团股份有限公司药物研究院，云南昆明 650100)

〔摘 要〕目的：建立蛇纹石中氧化镁（MgO）的含量测定方法。方法：采用盐酸溶液溶解蛇纹石样品，用氨-氯化铵缓冲溶液调 pH=10.0，5% 酒石酸钾钠、三乙醇胺水溶液和铜试剂掩蔽干扰离子，用乙二胺四醋酸二钠滴定液（0.05mol/L）配位滴定，用 K-B 指示剂确定终点，测定蛇纹石中的 Mg^{2+} 离子的量，计算为 MgO 的含量。结果：酸浸取法操作简便，采用金属离子掩蔽剂，方法专属。 Mg^{2+} 离子在 3.357mg~10.071mg 范围内呈良好线性关系。回归方程为： $V=0.8245 \times m - 0.1083$ ， $r=0.9999$ （ $n=5$ ），平均回收率为 100.0%，RSD 为 2.3%。结论：该方法简便、准确性好，适用于蛇纹石中 MgO 的含量测定。

〔关键词〕氧化镁；EDTA；配位滴定

中图分类号：R284 文献标志码：A 文章编号：1000—2723(2011)03—0030—03

地方性氟中毒是一种以侵犯骨和牙齿为主，并涉及全身各个组织的生物地球化学疾病。骨骼和牙齿是氟的主要贮留组织，氟在骨骼和牙齿中的含量是判断防治氟中毒药物是否有效的公认指标之一^[1]。1975 年印度 Osmania 医学院 Rao、S、R 等学者报告使用蛇纹石（Serpentine）治疗氟骨症，取得肯定疗效。在我国，蛇纹石产于全国广大地区，云南省的蛇纹石矿产比较丰富，主要分布在滇南哀牢山山脉及滇中地质地区。1977 年西安医学院上官存民等用国产蛇纹石生产氟宁片进行氟骨症治疗，疗效显著^[2-3]。含有蛇纹石药材的镁钙维 C 片是治疗氟骨病的有效药物。蛇纹石^[4-5]化学成分主要含镁的硅酸盐（理想成分式为： $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ ），能明显降低氟骨症患者的血清性磷酸酶、乳酸脱氢酯、血清无机磷及尿 F-离子水平。从而显著改善氟骨症的功能状态、关节活动、肌力、握手力。蛇纹石含量主要以 MgO 计算。本试验建立了蛇纹石中 MgO 的测定方法，为蛇纹石药材的质量控制提供了可行的方法。

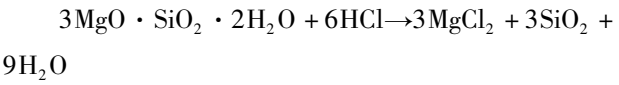
1 仪器与试药试剂

移液管（25mL，10mL，5mL）、容量瓶（250mL）、酸式滴定管（10mL）均经校正符合国家一、二等品标准；箱式高温电阻炉，SRJX-4-13 型，长沙市华光电机厂；电子天平，BP221S

型，北京赛多利斯电子天平有限公司。氧化镁（基准级，含量大于 100.00%），盐酸、酒石酸钾钠、三乙醇胺、氨水、氯化铵、乙二胺四醋酸二钠（EDTA）、二乙基二硫代氨基甲酸钠（简称铜试剂）均为分析纯试剂，K-B 指示剂为按照 GB176-87 自行配制，水为重蒸蒸馏水。蛇纹石药材，分别采自云南墨江（20070207-1），云南镇沅（20070207-2），广东四会（20070418），云南元江（20070604），经云南省地矿局中心实验室罗兴工程师鉴定均为蛇纹石。

2 实验原理

药材前处理原理：蛇纹石是一种具有特殊结构的硅酸盐矿物，其结构单元层由硅氧四面体层和水镁石八面体层构成。水镁石八面体层羟基向外，致使蛇纹石粉在水溶液中呈碱性（pH 值为 9.0 左右）。蛇纹石粉和酸液的反应相当于一个酸碱中和反应。脱掉蛇纹石的羟基，溶出其中的镁离子，而留下保有原结构骨架，多孔状的、非晶态的二氧化硅。具体反应式如下：



Mg^{2+} 离子配位滴定原理：金属离子的含量测

* 收稿日期：2010—07—06 修回日期：2010—07—28

作者简介：张伟（1973~），男，云南昆明人，高级工程师，主要研究方向：新药研发，药物分析。

定方法一般常用有原子吸收法和配位滴定法,结合制药企业生产的实际,采用配位滴定法较为适宜。

有关对蛇纹石原子吸收分析可知,除需测定的 Mg^{2+} 外,含量较高的金属离子还有 Ca、Fe、Ti、Al、V、Co、Ni、Cu 等,则在测定过程中需加入干扰离子的掩蔽剂,如三乙醇胺、酒石酸钾钠可掩蔽 Fe、Ti、Al、Mn 离子,加入铜试剂掩蔽 Co、Ni、Cu 等离子。

供试品溶液经酸溶解,在 pH 为 10 时,可直接滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 两种离子总量,在 pH 大于 12.5 时 Mg^{2+} 离子生成氢氧化物沉淀,可单独测定 Ca^{2+} 离子的含量,用差减法求出离子 Mg^{2+} 含量。

K-B 指示剂的配制方法:采用 K-B 指示剂的国家标准^[6] (GB176-87),酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 以 1:2 混合,再加 50 倍的硝酸钾,混合后磨匀配成,终点颜色因指示剂质量不同而略有不同,可呈蓝绿色,灰绿色。

3 实验方法

3.1 对照品溶液的制备

精密称取氧化镁适量,用 10mL 盐酸溶液 (1→2) 溶解,用水稀释制成每 1mL 含 Mg^{2+} 离子约 0.27mg 的溶液,作为对照品储备液;精密量取对照品储备液 25.0mL 于 250mL 的锥形瓶中,加水稀释定容,摇匀,作为对照品溶液。

3.2 线性试验

精密称取氧化镁适量,用 10mL 盐酸溶液 (1→2) 溶解,用水稀释制成每 1mL 含 Mg^{2+} 离子约 0.27mg 的溶液,作为对照品储备液;分别精密量取对照品储备液 12.50, 18.75, 25.00, 31.25, 37.50mL 于 5 个 250mL 的锥形瓶中,照含量测定中“氧化镁氧化钙总量的测定”方法处理供试品,并进行含量测定,以 Mg^{2+} 离子的量为横坐标,耗用的 EDTA 滴定液 (0.05mol/L) 体积为纵坐标,进行最小二乘法线性回归。

回归方程为: $V = 0.8245 \times m - 0.1083$, $r = 0.9999$ ($n = 5$)。

结果表明, Mg^{2+} 离子在 3.357mg ~ 10.071mg 范围内呈良好线性关系。

3.3 精密度试验

精密吸取镁离子对照品溶液 25.0mL,按含量

测定方法测定,连续测定 5 次。计算 RSD%,结果 RSD% 为 0.2%。

3.4 样品溶液的制备及测定

取蛇纹石药材,微粉化,精密称取约 0.5g,置 100mL 烧杯中,加 20mL 盐酸溶液 (1→2),加热煮沸,使充分溶解,冷至室温,滤过,滤渣用盐酸溶液 (1→2) 洗涤 3 次,每次 3mL,合并滤液和洗液,置 250mL 量瓶中,加水稀释至刻度,即得供试品溶液。精密量取供试品溶液 25mL,置 250mL 锥形瓶中,加水 20mL,加 5% 酒石酸钾钠及三乙醇胺水溶液 (1→3) 各 5mL,摇匀,加氨-氯化铵缓冲液 (pH10) 10mL,铜试剂约 50mg,再摇匀,加 K-B 指示剂约 50mg,用乙二胺四醋酸二钠滴定液 (0.05mol/L) 滴定,至溶液红色消退变为蓝绿色。每 1mL 乙二胺四醋酸二钠滴定液 (0.05mol/L) 相当于 2.015mg 的 MgO。

3.5 回收率试验

精密称取镁粉 (基准级) 适量,用 10mL 盐酸溶液 (1→2) 溶解,用水稀释制成 0.1mol/L 的溶液,作为对照品储备液;精密量取对照品储备液 4.0mL,用 EDTA 滴定液 (0.05mol/L) 标定,得对照品储备液浓度为 0.09409mol/L,取同一批蛇纹石供试品粉末各约 0.25g 于 100mL 烧杯中,共 12 份,分别编号为 1~12。其中,第 1~3 份不加对照品储备液,第 4~6 份加对照品储备液 12.0mL,第 7~9 份加对照品储备液 20.0mL,第 10~12 份加对照品储备液 25.0mL,按供试品溶液的制备项下,从“加 10mL 盐酸溶液 (1→2)”起操作,按含量测定方法测定,计算回收率。镁离子的回收率为 100.0%,RSD 为 2.3%。

结果,回收率试验表明,平均回收率大于 95.0%,用设计的提取方法能将蛇纹石中的 Mg^{2+} 离子准确测定出来。

3.6 重复性试验

取同一批蛇纹石样品,按上述含量测定方法测定 6 次,测定 MgO 含量,计算 RSD%。结果,重复性试验 RSD% 小于 2.0%。

3.7 样品测定

取不同产地的蛇纹石药材,照上述含量测定方法测定,结果见表 1。

表 1 不同产地蛇纹石药材中 MgO 的含量

药材产地	氧化镁/%
云南墨江	32.1
云南镇沅	30.5
广东四会	28.6
云南元江	35.3

4 讨论

一般地，硅酸盐岩石中镁、钙的测定前处理采用将硅酸盐岩石用氢氧化钠熔融分解，以热水浸取，加浓盐酸酸化，用动物胶法使硅酸凝聚，过滤，分取部分溶液进行镁、钙的测定，也就是采用煅烧法进行供试品前处理，然而，由于该方法处理步骤较多，在过滤过程中因硅酸的产生呈胶冻状难过滤，导致前处理耗时且提取不完全。对于供试品中含酸不溶性成分较少，通常将蛇纹石样品研磨成极细粉，用酸溶解，保证镁离子溶解迅速、充分。再采用配位滴定法测定镁离子。采用酸直接浸取蛇纹石制备镁盐是较为方便的前处理方法。

金属离子的含量测定方法一般常用有原子吸收法和配位滴定法，结合制药企业生产的实际，采用

配位滴定法较为适宜。

供试品溶液经酸溶解，在 pH 为 10 时，可直接滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 两种离子总量，在 $\text{pH} > 12.5$ 时 Mg^{2+} 离子生成氢氧化物沉淀，可单独测定 Ca^{2+} 离子的含量，用差减法求出离子 Mg^{2+} 含量。经对多批蛇纹石样品在 $\text{pH} > 12.5$ 时，测定 Ca^{2+} 离子的含量，均低于 0.05%，认为蛇纹石样品中 Ca^{2+} 离子含量很低，所以在测定中直接在 pH 为 10 时的测定 Mg^{2+} 含量，并未涉及到在 $\text{pH} > 12.5$ 时的测定 Ca^{2+} 离子的含量。

[参考文献]

[1] 国家中医药管理局. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990: 335 - 336.

[2] 李浩鹏, 陈君长. 氟宁抗氟作用机理研究 [J]. 西安医科大学学报, 2001, 22 (3): 218 - 220.

[3] 李浩鹏, 吕惠茹. 氟宁抗氟作用机制的初步研究 [J]. 中国地方病学杂志, 2001, 20 (2): 107.

[4] 陈平. 结晶矿物学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 170 - 224.

[5] 卫生部. 镁钙维 C 片 (试行) 标准 [S]. WS - 10001 - (HD - 1407) - 2003.

[6] 李发美. 分析化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2003: 88 - 106.

(编辑: 迟 越)

Determination of MgO in Serpentine

ZHANG Wei, GONG Yun - qi, ZHANG Guo - li

(Institute for Drug Research and Development of Kunming Pharmaceutical Corporation,
Kunming Yunnan, 650100, China)

[ABSTRACT] Objective: To establish a method for the determination of magnesium oxide (MgO) in serpentine. Method: HCl is used to dissolution the sample directly. In the ammoniacal buffer solution that pH is 10.0, triethanolamine、potassium sodium tartrate and sodium diethyldithiocarbamate are used to cover interference ions. MgO is determined by EDTA titrametic method with the K - B indicator. Results: The calibration curve is linear in the range of 3.357mg ~ 10.071mg for magnesium ion, the regression equation being $V = 0.8245 \times m - 0.1083$, $r = 0.9999$ ($n = 5$), and the average recovery was 100.0% with RSD 2.3%. Conclusion: The end point is changing obviously and the method is simple, accurate and reproducible for quality control of serpentine.

[KEY WORDS] serpentine; magnesium oxide; EDTA; titrametic method