

文章编号: 1000-5471(2011)02-0186-04

“胃舒平中 Al_2O_3 含量的测定” 的 3 种实验设计方案比较^①

孔 玲, 张 艳, 吴乾环

西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 大学分析化学实验“胃舒平中 Al_2O_3 含量的测定”的设计方案主要包括络合滴定中的返滴定法、酸碱滴定法和置换滴定法. 用这 3 种设计方案对胃舒平中 Al_2O_3 的含量进行了测定, 通过 F 检验法和 t 检验法将 3 个实验方案的实验结果与国家标准方法进行了精密度和准确度的比较, 发现络合滴定中的返滴定法和置换滴定法与药典法不存在显著性差异, 而酸碱滴定法则与药典法存在显著性差异. 最后, 分析了酸碱滴定法存在系统误差的原因.

关键词: 胃舒平; 三氧化二铝; 返滴定法; 置换滴定法; 酸碱滴定法

中图分类号: G642.423

文献标志码: A

胃舒平, 别名复方氢氧化铝, 主要成分为氢氧化铝及三硅酸镁, 具有中和胃酸、减少胃液分泌、保护胃黏膜及解痉、镇痛等作用, 常用于治疗胃酸过多、胃溃疡及胃痛等. 铝是一种慢性神经毒性物质, 过多地摄入它会使神经系统发生退行性改变, 从而诱发老年性痴呆症、肌萎缩性侧索硬化症等疾病^[1]. 因此对胃舒平中铝含量的测定具有重要的实际意义, 并被本科基础分析化学实验大纲确立为设计实验.

本文将学生设计的“胃舒平中 Al_2O_3 含量的测定”的实验方案进行归纳总结, 发现主要有络合滴定中的返滴定法^[2-4]、酸碱滴定法^[5-7]和置换滴定法^[8-9]3 种设计方案. 将该 3 种方案用于胃舒平中 Al_2O_3 含量的测定, 并对照药典法, 将测定结果用 F 检验法检验其精密度, 发现精密度均无显著性差异, 用 t 检验法检验其准确度, 发现络合滴定中的返滴定法和置换滴定法不存在系统误差, 而酸碱滴定法具有显著性差异. 因此得出结论, 络合滴定中的返滴定法和置换滴定法比酸碱滴定法的准确度高, 更适于胃舒平中 Al_2O_3 含量的测定.

1 实验部分

1.1 返滴定法

1.1.1 实验原理

Al^{3+} 水解倾向较强, 易形成一系列多核羟基配合物. 铝的多核配合物与 EDTA 反应缓慢, 配位比不恒定, 故对滴定不利. 在较高温度下煮沸, Al^{3+} 与 EDTA 才易配位完全, 故需采用返滴定法进行测定. 即在待测液中加入一定量的过量的 EDTA 标准溶液, 调节 pH 值为 3~4, 煮沸数分钟, 使 Al^{3+} 与 EDTA 充分络合, Al-EDTA 配合物是无色的, PAN 指示剂在 pH=1.9~12.2 范围内呈黄色, 与 Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子不显色. 因此, 滴定开始前, PAN 指示剂在 pH 值为 4.2 的溶液中呈黄色, 随着 CuSO_4 标准溶液的加入, Cu^{2+} 不断与过量的 EDTA 配位, 由于 Cu-EDTA 是蓝色的, 因此, 溶液逐渐由黄变绿. 当过量的 ED-

① 收稿日期: 2010-05-17

基金项目: 西南大学校青年基金资助项目(SWU208014).

作者简介: 孔 玲(1977-), 女, 重庆长寿人, 讲师, 博士研究生, 主要从事分子光谱分析的研究.

TA与 Cu^{2+} 完全反应以后,继续加入 CuSO_4 ,过量的 Cu^{2+} 与PAN配位生成深红色的配位化合物,但由于溶液中存在蓝色的Cu-EDTA,所以终点呈紫色.

1.1.2 试剂

胃舒平药片(上海青平药业有限公司);0.02 mol/L的EDTA标准溶液;0.02 mol/L的 Ca^{2+} 标准溶液;甲基红指示剂(2 g/L);盐酸(1:1);氨水(1:1); $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液($\text{pH}=10$); NH_4Cl 固体;铬黑T指示剂(2 g/L);六亚甲基四胺水溶液(200 g/L);二甲酚橙指示剂(2 g/L);0.02 mol/L的 CuSO_4 标准溶液.

1.1.3 实验步骤

1) 样品的处理

称取10片胃舒平药片,总质量(m_1)为4.2037 g,研磨成粉末状,从其中称取质量(m_2)为3.2129 g的固体粉末(相当于8片药品的质量),放入150 mL的烧杯中,加入20 mL的HCl溶液(6 mol/L),煮沸后冷却至室温,过滤后将其定量转移至500.0 mL的容量瓶,用水稀释至刻度.

2) 初步实验

用移液管移取25.00 mL胃舒平液于250 mL锥形瓶中,加入EDTA标准溶液25 mL,加水80 mL,摇匀,滴加氨水(1:1)至溶液 $\text{pH}\approx 4.2$ (精密试纸检验),记录所用氨水的体积 V_{NH_3} .再加入10 mL HAc-NaAc缓冲溶液($\text{pH}=4.2$),煮沸1~2 min,稍冷,加入0.2%的PAN指示剂4~6滴,用 CuSO_4 标准溶液滴定,至溶液变为紫色即为终点,记下所用 CuSO_4 标准溶液的体积 V_{CuSO_4} .

3) Al_2O_3 含量的测定

用25 mL移液管准确移取试液于250 mL锥形瓶中,加入适量EDTA标准溶液(在初步实验的实耗EDTA量的基础上再过量10 mL,即:(25.00-K $\times V_{\text{CuSO}_4}$ +10)mL,加80 mL水,摇匀,滴加氨水(1:1)(根据初步实验所得的体积 V_{NH_3}),再加10 mL HAc-NaAc缓冲溶液($\text{pH}=4.2$),煮沸1~2 min,稍冷,加入0.2%的PAN指示剂4~6滴,用 CuSO_4 标准溶液滴定,至溶液变为紫色即为终点,记下所用 CuSO_4 标准溶液量.平行测定2~3次.

1.2 酸碱滴定法

1.2.1 实验原理

制备的胃舒平待测试液是酸性,向其中加入酚酞指示剂,此时溶液呈无色,然后滴加氢氧化钠溶液至溶液呈微红色,中和在样品处理过程中所使用的盐酸,此时溶液 pH 值约为9,其中的 Al^{3+} 转化为 AlO_2^- ,此后滴加盐酸标准溶液至红色褪去,溶液的 pH 值稳定在7~8左右,摇动静置3~5 min,此时能够使 Al^{3+} 完全形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,再加入稍过量的NaF固体颗粒,使得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 F^- 发生置换反应,释放出 OH^- ,再用盐酸标准溶液滴至红色褪去,即为终点.

1.2.2 试剂

6 mol/L的NaOH溶液;酚酞(2 g/L的乙醇溶液);0.1 mol/L的HCl标准溶液;NaF固体.

1.2.3 实验步骤

1) 样品的处理

样品的处理与络合滴定中的返滴定法相同.

2) Al_2O_3 含量的测定

移取20.00 mL待测液,加入2滴酚酞,用6 mol/L的NaOH溶液滴至溶液呈微红色,再用0.1 mol/L的HCl标准溶液滴至微红色褪去,放置3~5 min,向其中加入1 g NaF固体,待固体溶解后溶液变为红色,然后用0.1 mol/L的HCl标准溶液滴至红色褪去,记录所用的HCl标准溶液的体积.

1.3 置换滴定法

1.3.1 实验原理

在待测试样中加入过量的EDTA,调节溶液的 pH 值至3~4,加热煮沸使 Al^{3+} 与EDTA完全配合.冷却后,加入缓冲溶液调节溶液的 pH 值至5~6,以二甲酚橙做指示剂,此时溶液的颜色呈现黄色,用锌标准溶液滴定剩余的EDTA,稍过量的 Zn^{2+} 与二甲酚橙指示剂配位形成红色配合物显示终点,不记录此次消

耗锌标准溶液的体积, 然后在此溶液中加入过量的氟化铵, 加热至沸腾后 1~2 min, 使 F^- 夺取 Al-EDTA 配合物中的 Al^{3+} , 反应完全后形成更稳定的 AlF_6^{3-} , 并置换出等物质的量的 EDTA, 用消耗锌标准溶液的体积和浓度计算铝的含量。

1.3.2 试剂

0.02 mol/L 的 EDTA; 百里酚蓝指示剂(2 g/L); 氨水; 1:1 盐酸; 六亚甲基四胺溶液; 二甲酚橙(2 g/L); 0.02 mol/L 的 Zn^{2+} 标准溶液。

1.3.3 实验步骤

用移液管移取 10.00 mL 试液于 250 mL 的锥形瓶中, 加入 20 mL 蒸馏水, 再加 30 mL EDTA 溶液, 最后加 5 滴百里酚蓝指示剂。摇匀后加入氨水中和, 刚开始加入的氨水稍有过量, 溶液变成淡黄色, 此时 pH 值达到 5。再滴入 2 滴 6 mol/L 的盐酸, 用 pH 试纸测其 pH 值为 3.5。接着将锥形瓶置于电热炉上煮沸 2 min, 随即加入 20 mL 六亚甲基四胺, 用 pH 试纸检验其 pH 值为 6, 用力震荡使之充分混合, 用水冷却后加入 2 滴二甲酚橙, 用 Zn^{2+} 标液溶液滴定至溶液由黄色变成紫红色即停止滴定。

2 结果与讨论

将 3 种实验方案的结果列于表 1。从表 1 可以看出, 3 种方案的精密度都很好, 用 F 检验法^[10] 检验 3 种方法的精密度与药典法的精密度均无显著性差异。再用 t 检验法^[10] 检验, 发现返滴定法和置换滴定法不存在显著性差异, 说明返滴定法和置换滴定法这两种实验方案更适用于本科设计实验“胃舒平中 Al_2O_3 含量的测定”。而酸碱滴定法与返滴定法、置换滴定法和药典法均存在着显著性差异。其原因可能是酸碱滴定法先将 Al^{3+} 沉淀为 $Al(OH)_3$, 再加入 NaF, 然后才用 HCl 标准溶液滴定析出 NaOH, 而 $Al(OH)_3$ 又属于两性氢氧化物, 所以, 为使 $Al(OH)_3$ 既沉淀完全而又不致溶解, 对其溶液的酸度的要求应很严格。一般来讲, 当 Al 的浓度在 10 mmol/L 以下时, Al 在 pH 值为 4.0 时开始形成沉淀, pH 值为 10~12 时溶解, 因而 pH 值过高或过低都不利于 $Al(OH)_3$ 沉淀的生成。当溶液的碱度过高, 也会使其中的 Mg^{2+} 生成沉淀而干扰测定; 当溶液的酸度过高, 由于加入的 NaF 是弱酸盐, H^+ 会和 F^- 结合, 使 F^- 无法完全和 Al^{3+} 结合, 引起测定误差, 并且 Al^{3+} 水解倾向较强, 易形成一系列多核羟基络合物。在酸度不高时, Al^{3+} 水解生成一系列多核羟基配合物, 如 $[Al_2(H_2O)_6(OH)_3]^{3+}$, $[Al_3(H_2O)_6(OH)_6]^{3+}$ 等, 并且酸碱滴定法的滴定终点不明显, 易引起系统误差, 所以该法的准确度不高, 因而在大学本科分析化学实验中, 不建议使用酸碱滴定法对胃舒平药片中 Al_2O_3 的含量进行测定。

表 1 3 种方法测定胃舒平药片中 Al_2O_3 含量的结果比较

方法	测定值/(g·片 ⁻¹), (n=10)	平均值 /(g·片 ⁻¹)	相对标准偏差 /%	置信区间 μ ($p=95\%$)
返滴定法	0.162, 0.162, 0.163, 0.154, 0.156, 0.157, 0.157, 0.162, 0.158, 0.157	0.157	0.21	0.157±0.001
酸碱滴定法	0.170, 0.171, 0.174, 0.173, 0.169, 0.172, 0.173, 0.171, 0.170, 0.169	0.171	0.18	0.171±0.001
置换滴定法	0.160, 0.162, 0.158, 0.160, 0.159, 0.158, 0.164, 0.158, 0.160, 0.161	0.160	0.19	0.160±0.001
药典法 ^[11]	0.158, 0.156, 0.156, 0.162, 0.157, 0.157, 0.158, 0.161, 0.158, 0.155	0.158	0.22	0.158±0.001

参考文献:

- [1] 唐焕文, 谢佩意, 胡万达. 铝的神经毒作用机理研究进展 [J]. 中国职业医学, 2001, 28(3): 42-43.
- [2] 刘汉标, 石建新, 邹小勇. 基础化学实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [3] 汤又文. 分析化学实验 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 马文元, 吴霞, 司芝坤. 胃舒平药片中铝和镁含量测定实验的改进 [J]. 大学化学, 2003, 18(1): 41.

- [5] 加建斌. 胃舒平片剂中铝含量测定方法研究 [J]. 安徽农业科学, 2007, 35(24): 7388—7390.
- [6] 尚宏芳, 刘玉成, 孙长文, 等. 滴定法测定蒙脱石散中二氧化铝的含量 [J]. 黑龙江医药, 2008, 21(5): 24—25.
- [7] 钟国秀, 杨浩义, 黄清华. 酸碱滴定法测定铝锰合金中铝量 [J]. 冶金分析, 2007, 27(6): 64—66.
- [8] 阳小宇, 姜玉梅. EDTA 置换滴定法和返滴定法测定矿石中铝含量 [J]. 辽宁化工, 2009(6): 424—425.
- [9] 庞爱东, 钟 桐. 铜盐置换滴定法测定铝含量 [J]. 污染防治技术, 1997, 10(3): 187—188.
- [10] 武汉大学. 分析化学(上册) [M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2008: 63—64.
- [11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(第二部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 405.

Comparison of Three Design Schemes of the Analytical Chemistry Experiment of “Determination of Aluminium Oxide Content in Compound Aluminium Hydroxide Tablets”

KONG Ling, ZHANG Yan, WU Qian-huan

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715

Abstract: The analytical chemistry experiment of “Determination of Aluminium Oxide Content in Compound Aluminium Hydroxide Tablets” belongs to the design experiment. The main design schemes by students include EDTA back titration, replacement titration and acid-base titration. In this work, the results determined by the above three methods were tested by F-test and t-test compared to the national standard method. It was found that there was no significant difference between the EDTA back titration or replacement titration methods and the national standard method, while, the acid-base titration method had significant difference with the national standard method, of which the reasons were analyzed. This paper has important reference value for analytical chemistry experiment.

Key words: compound aluminium hydroxide tablets; aluminium oxide; back titration; replacement titration; acid-base titration

责任编辑 潘春燕