

Gran电位滴定法测定盐酸麻黄碱

安徽中医学院中药系 郑荣庆 徐礼维 李光秀

本文用 BASIC 语言编写了 Gran 电位滴定法的电子计算机程序,测定了中药盐酸麻黄碱,获得满意结果。

一、计算步骤

1. 根据不同的滴定类型及计量点前(或后)的情况,选择 Gran 函数,进行各种滴定类型的 Gran 函数列于表 1。

表 1 各种类型滴定的 Gran 函数^[2]

滴 定 类 型	Gran 函 数 式		注
	计 量 点 前	计 量 点 后	
酸碱滴定			
(1) 强碱滴定强酸	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{-pH}$	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{pH}$	-pH可换成E/S
(2) 强酸滴定强碱	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{pH}$	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{-pH}$	pH可换成-E/S
(3) 强碱滴定弱酸	$V_S \cdot 10^{-pH}$	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{pH}$	
(4) 强酸滴定弱碱	$V_S \cdot 10^{pH}$	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{-pH}$	
沉淀滴定			
$x\Lambda + yB = A_xB_y$			
(1) 电极响应于被测物A	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{\frac{E}{S}}$	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{\frac{-XE}{YS}}$	E/S可换成-pA
(2) 电极响应于滴定剂B	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{\frac{-YE}{XS}}$	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{\frac{E}{S}}$	E/S可换成-pB
络合滴定			
$x\Lambda + yB = A_xB_y$			
(1) 电极响应于被测物A	$(V_0 + V_S) 10^{\frac{E}{S}}$	$(V_0 + V_S) (1 - \frac{1}{y}) \cdot 10^{\frac{-xE}{yS}}$	同 上
(2) 电极响应于滴定剂B	$(V_0 + V_S) (1 - \frac{1}{x}) \cdot V \frac{1}{x} \cdot 10^{\frac{-yE}{xS}}$	$(V_0 + V_S) \cdot 10^{\frac{E}{S}}$	
氧化还原滴定			
$aA + bB = bA' + aB'$			
(1) 被测物A氧化	$V_S \cdot 10^{\frac{-bE}{s}}$	$V_S \cdot 10^{\frac{aE}{s}}$	同 上
(2) 被测物B还原	$V_S \cdot 10^{\frac{bE}{s}}$	$V_S \cdot 10^{\frac{-aE}{s}}$	

V_0 为初始体积, V_S 为滴定剂体积

2. 回归分析

按线性最小二乘法求解最佳直线^[3]。

$$G = a + bV_i$$

$$a = \frac{1}{n} \sum G_i - \frac{b}{n} \sum V_i$$

$$b = \frac{\sum (V_i G_i) - \frac{1}{n} (\sum V_i) (\sum G_i)}{\sum (V_i^2) - \frac{1}{n} (\sum V_i)^2}$$

相关系数

$$R = \frac{\sum(V_i G_i) - \frac{1}{n}(\sum V_i)(\sum G_i)}{\sqrt{\left[\sum(V_i^2) - \frac{1}{n}(\sum V_i)^2\right] \left[\sum(G_i^2) - \frac{1}{n}(\sum G_i)^2\right]}}$$

当输入若干组实验数据(如 PH_i, V_i), 便自动计算出相应的 Gran 函数值 (G_i), 进而由 G_i, V_i 计算出相关系数 R 。

3. 进行显著性检验

事先将相关系数的临界值(99%置信水平)在软磁盘上建立了一个随机数据文件, 计算时可根据自由度($n-2$)查出 R 相应的临界值 R_0 , 并自动与计算出的 R 相比较进行显著性检验, 若 $R > R_0$, 表明 G 与 V 线性相关, 往下计算出 a 和 b , 并由 $G=0$ 算出滴定终点体积, 自动打印结果; 若 $R \leq R_0$, 表明 G 与 V 线性相关不好, 应考虑重新测试。

二、程序与例题

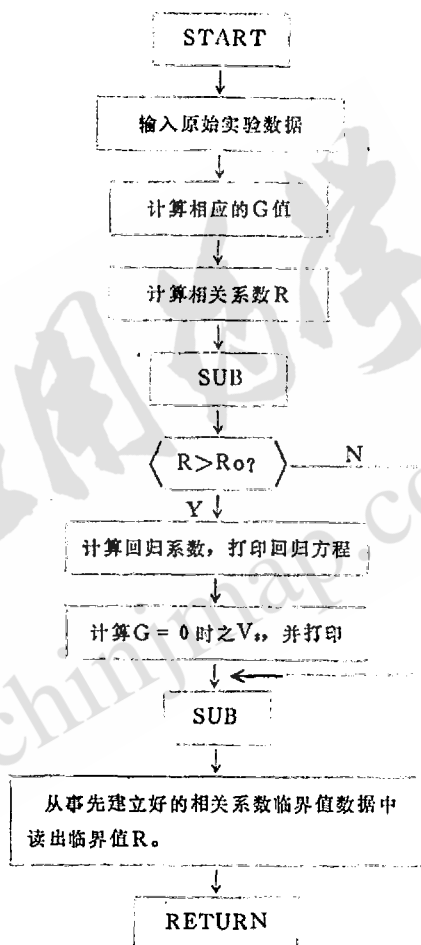
我们用 Gran 电位滴定法测定了盐酸麻黄碱及其制剂的含量^[4]。适量样品经离子强度调节剂(0.1mol/L KCl 溶液)溶解后, 分步等量滴入 NaOH 标准溶液, 测定相应的 pH 值, 将一组 V_i, PH_i 输入计算机, 按强碱滴定弱酸计量点后之 Gran 函数 [$G = (V_0 + V_i) \cdot 10^{\text{PH}}$] 计算。同时用等体积的 0.1 mol/L KCl 溶液作一空白校正。

现将一组样品测定与空白试验的测得数据及本程序算出的一组打印结果列于表 2。

三、讨论

1. 本程序除用于酸碱滴定外, 亦可用于沉淀、络合、氧化还原等的 Gran 电位滴定, 只须将 Gran 函数作相应修改。对于离子选择电极分析, 亦可用同样方法来处理相应的 Gran 函数。我们用的是苹果 II 型电子计算机, 目前各种型号的微型电子计算机都具备 BASIC 语言的编译程序, 因此将电子计算

程序的逻辑框图如下:



机用于 Gran 图解法, 可大大提高工作效率, 降低主观误差。

2. 电位滴定中 pH(或 E)值的测定, 影响因素较多, 对于测试过程中不甚合理的数据(即可疑值)的剔除, 我们采用统计学中回归分析计算相关系数的办法, 与一定置信水平下相关系数的临界值相比较, 更理想的数学模型有待进一步研究。

表 2

样品和空白测试数据及计算结果*

样品液滴定 ($V_0 = 30.00\text{ml}$)			空白液滴定 ($V_0 = 30.00\text{ml}$)		
V_s	pH	G	V_s	pH	G
5.00	10.465	1.020×10^{12}	0.50	10.665	1.410×10^{12}
5.50	10.93	3.021×10^{12}	1.00	11.005	3.136×10^{12}
6.00	11.220	5.974×10^{12}	1.50	11.205	5.050×10^{12}
6.50	11.27	6.797×10^{12}	2.00	11.340	7.001×10^{12}
7.00	11.365	8.574×10^{12}	2.50	11.440	8.951×10^{12}
7.50	11.45	10.569×10^{12}	3.00	11.51	10.678×10^{12}
8.00	11.520	12.583×10^{12}	3.50	11.580	12.736×10^{12}
8.50	11.580	14.640×10^{12}	4.00	11.63	14.504×10^{12}
9.00	11.625	16.636×10^{12}	4.50	11.680	16.513×10^{12}
9.50	11.67	18.476×10^{12}	5.00	11.720	18.368×10^{12}
10.00	11.705	20.280×10^{12}	5.50	11.75	19.963×10^{12}
$R = 0.9986 \quad Df = 9$			$R = 0.9998 \quad Df = 9$		
$R_{0(0.01)} = 0.735$			$R_{0(0.01)} = 0.735$		
$G = -1.783 \times 10^{13} + 3.814 \times 10^{12} V_s$			$G = -5.284 \times 10^{11} + 3.761 \times 10^{12} V_s$		
$G = 0 \text{ 时, } V_s = 4.67(\text{ml})$			$G = 0 \text{ 时, } V_s = 0.14(\text{ml})$		

* 除 V_0 、 V_s 、pH 为输入数据外, 其余均由计算机给出。所得结果与作图法一致^[4]。

参 考 文 献

- [1] 汪葆浚等: 华东化工学院学报, 1983; (2): 377.
 [2] 高小霞等: 电分析化学导论, 第五卷第一册 第

- 一版, 1986; 141—146, 科学出版社。
 [3] 于如赅主编: 分析化学(上册), 1986; 37—39, 人民卫生出版社。
 [4] 郑荣庆等: 药学通报 1987; 22(12): 736。