# Part III-B: Analysis Chemistry

## Lecture by 王敏 Note by THF

### 2024年12月10日

### 目录

0.1 0.2 0.3 0.4	氧还滴定的指示剂1氧还滴定的终点误差2氧还滴定预处理2常用的氧还滴定法3	
	中e 12 中电位 影响条件电位的因素:氧化态发生副反应(降低),还原态发生副反应(升高) 氧还反应的进行程度: $\lg K' = \frac{n\Delta\varphi^{\Theta'}}{0.059}$ ,当 $\Delta\varphi^{\Theta'} > 0.4V$ 时符合滴定要求 影响氧还反应进行速度的因素:浓度、温度、催化剂 氧还反应的滴定曲线:电极电势为纵坐标,化学计量点电位 $\varphi_{\rm sp} = \frac{n_1\varphi_1^{\Theta'} + n_2\varphi_2^{\Theta'}}{n_1 + n_2}$ ,影响滴 范围的因素有 $\Delta\varphi^{\Theta'}$ ,与滴定剂的浓度无关	12.03

### 0.1 氧还滴定的指示剂

Notation. 配位滴定指示剂: 金属指示剂(铬黑T)

氧还滴定共五类指示剂:

**自身指示剂** 滴定剂或被测物本身有颜色,滴定产物无色或浅色,使用本身颜色的变化指示 特殊指示剂 物质本身不具有氧化还原性,但可以和氧化还原电对形成有色配合物

氧化还原指示剂 自身为弱氧化剂或还原剂:  $In_{Ox} + ne^- \Longrightarrow In_{Red \ \emptyset \ 0 \ 1}$   $In_{Ox} + ne^- \Longrightarrow In_{Red \ \emptyset \ 0 \ 2}$ 

**外指示剂** 本身具有氧化还原性,但能与标准溶液或与被测溶液反应,不能加入溶液中,在化学 计量点附近取出一些被滴定溶液在外界与指示剂反应

不可逆指示剂 与微过量标准溶液作用,会发生不可逆的颜色变化

Example. 第一类: 高锰酸钾  $\operatorname{MnO_4}^- \to \operatorname{Mn_2}^+$   $\operatorname{\Re to}$ 

碘量法:  $I_2 \rightarrow I^-_{\text{光黄色}}$  优点: 无需选择指示剂

**Example.** 第二类: 淀粉 + 单质碘  $\rightarrow$   $I_3^-$  : 显蓝色,可逆,碘量法常用

Notation. 第三类: 电对电位使用能斯特方程计算, 计算可得理论变色点:

$$\frac{c_{\rm ln(O)}}{c_{\rm ln(R)}} = 1.$$

理论变色范围:

$$\varphi = \varphi_{\ln(\mathrm{O})/\ln(\mathrm{R})}^{\ominus'} \pm \frac{0.059}{n}.$$

常见指示剂变色电位和颜色: P94

Example. 第四类: 重氮化滴定法, 使用碘化钾 + 淀粉糊指示

Notation. 第五类: 只能在滴定终点时滴入指示

Example. 在溴酸钾中滴入甲基红或甲基橙,单质溴会破坏指示剂

### 0.2 氧还滴定的终点误差

误差的产生: EP(End Point) 和 SP(化学计量点) 不一致

Notation. 林邦误差公式:

$$TE\left(\%\right) = \frac{[\mathrm{Ox_1}]_\mathrm{sp} - [\mathrm{Red_2}]_\mathrm{sp}}{c_\mathrm{sp}} \times 100\%.$$

### 0.3 氧还滴定预处理

Notation. 将待测物质转化为可配滴定价态的过程

Example. 重铬酸钾滴定二价铁:将所有 Fe 先转换为 Fe(II)

要求:

- 迅速、定量、完全转换为目标价态
- 选择性好,不生成干扰物质
- 过量处理物质易于除去

#### 0.4 常用的氧还滴定法

#### 碘量法

使用  $I_2$  的弱氧化性和  $I^-$  的中等还原性

半反应:

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons I^- \quad \varphi_{I_2/I^-}^{\ominus'} = 0.535V.$$

原理:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$
.

直接碘量法/碘滴定法: 使用碘单质作为滴定剂,利用氧化性,要求  $\varphi^{\ominus'}<\varphi_{I_2/I^-}^{\ominus'}$  ,可以测定:  $S^{2-},Sn^{2+},AsO_2^-,S_2O_3^{2-},VC$  等;酸度要求:弱酸碱性 (pH<9) 或中性,强酸下发生氧化反应,强碱性下发生歧化反应

**Example.** VC 的滴定:碱性条件下 VC 极易氧化,因此使用 HAc 提供的弱酸性;使用淀粉指示

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的测定:基本反应:

$$\begin{cases} I_2 + 2e^- &\Longrightarrow 2I^- \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- &\Longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \end{cases}$$

间接碘量法/滴定碘法:

- 测定物质为氧化性物质, $\varphi^{\ominus'} > \varphi_{\mathrm{I}_2/\mathrm{I}^-}^{\ominus'}$  ,产生定量的  $\mathrm{I}_2$  ,又称置换碘量法
- 测定物质为还原性物质时,加入定量且过量的  $I_2$  , 测定剩余的  $I_2$  , 属于返滴定法,称为剩余碘量法

Notation. 药典规定,使用  $Na_2S_2O_3$  滴定间接滴定法中产生的  $I_2$ ,反应为:

$$I_2 + 2 S_2 O_3^{2-} \Longrightarrow 2 I^- + S_4 O_6^{2-}$$
.

可以测定大部分氧化还原物质

Notation. 间接碘量法无法在强酸性中使用,碱性条件下无论是强碱性还是弱碱性都不可以: 硫 代硫酸钠会在碱性条件下和碘发生副反应

Example. 漂白粉中有效成分次氯酸钙的测定(置换碘量法) 剩余碘量法测定葡萄糖的含量

Notation. 碘量法误差的两大来源: 碘挥发、碘离子被空气氧化解决方法:

- a. 防止碘挥发:
  - 加入过量的 KI, 使 I₂ 生成 I₃⁻

- 在室温中滴定
- 使用碘量瓶, 水封瓶口, 快滴慢摇

#### b. 防止氧化:

- 降低酸度
- 防止阳关直射
- 使用碘量瓶, 降低溶解氧的含量

Notation. 碘量法的指示剂:

**自身指示剂** 在 CCl<sub>4</sub> 中为紫红色 **淀粉** I<sub>3</sub> + 直链可溶淀粉 <del>←</del> 深蓝色吸附物

#### 注意事项:

- 直接碘量法 滴定前加入,终点为蓝色,30 秒不变色即可 间接碘量法 只能在临近终点时加入,通过碘的自身指示大概判断,终点时蓝色褪去,5 秒 不变蓝即可
- 不推荐加热
- 控制酸度: pH<2 时成为糊精
- 淀粉质量控制: 使用直链淀粉, 加入防腐剂

Lecture 13

## 碘量法的标准溶液

碘单质溶液 避免接触有机物 碘离子溶液

硫代硫酸钠溶液

Notation. 标定  $I_2$  标准溶液: **过量 KI**, **加人少量盐酸**, **置于棕色试剂瓶** 加入盐酸: 除去少量的  $IO_3$  并中和稳定剂  $Na_2CO_3$ 

**Notation.** 标定  $As_2O_3$ : 在碱性条件下溶解为偏亚砷酸盐,用 HCl 酸化后加入  $NaHCO_3$  至弱碱性

Notation. 标定 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

五水和硫代硫酸钠的特点:杂质多、易风化、潮解、易分解

易分解的原因: 水中的  $CO_2, O_2$  会使其分解, 微生物也会分解硫代硫酸钠

解决方法: 配置前煮沸(杀菌、除溶解氧),加人  $Na_2CO_3$  使  $pH=9\sim 10$  ,**放置 7 至 10** 天,待浓度稳定后标定

配定好的标准溶液可以用于滴定:  $K_2Cr_2O_7, KIO_3, KBrO_3, K_3[Fe(CN)_6]$  等,一般使用置换滴定法

**Example.** 0.4903 g  $K_2Cr_2O_7$  标准物质,溶解定容至 100 mL,取 25 mL 加入硫酸和 KI,反应 完全后用  $Na_2S_2O_3$  滴定生成的  $I_2$  ,到达终点时消耗 24.95 mL,求该  $Na_2S_2O_3$  标准溶液的浓度  $(MR_{K_2Cr_2O_7}=294.18)$ 

Notation. 反应方程式: 还原部分

$$6 I^{-} + Cr_{2}O_{7}^{2-} + 14 H^{+} = 3 I_{2} + 2 Cr^{3+} + 7 H_{2}O.$$

滴定部分

$$I_2 + 2 S_2 O_3^{2-} = 2 I^- + S_4 O_6^{2-}$$
.

Example. 设计试验滴定测定葡萄糖酸亚铁原料药中高铁盐的含量

Solve. 精密称取约 5.0 g 葡萄糖酸亚铁原料药, 置入 250 ml 碘瓶中

加入 100 ml 水和 10 ml 盐酸,加热使葡萄糖酸亚铁溶解,迅速冷却

加入3g碘化钾,密塞碘瓶,摇匀,在暗处放置5分钟

加入 75 ml 水, 立即用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠滴定液滴定,至近终点时加入 2 ml 淀粉指示液,继续滴定至蓝色消失

将滴定结果用空白试验校正

计算高铁盐含量

Notation. 有关反应:溶解:

$$Fe(C_6H_{11}O_7)_2 + 2HCl = FeCl_2 + 2C_6H_{11}O_7H_2.$$

还原高铁离子:

$$2 \operatorname{Fe}^{3+} + 2 \operatorname{I}^{-} = 2 \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{I}_{2}$$
.

滴定 I2:

$$I_2 + 2 S_2 O_3^{2-} = 2 I^- + S_4 O_6^{2-}$$
.

Notation. 亚硝基化法滴定:

$$ArNHR + NaNO_2 \implies ArN(NO)R + NaCl + H_2O.$$

Notation. 溴酸钾法/溴量法

。 溴酸钾法:

$${\rm BrO_3}^- + 6 \, {\rm H}^+ + 6 \, {\rm e}^- \iff {\rm Br}^- + 3 \, {\rm H_2O} \quad \varphi^{\ominus'}_{{\rm BrO_3} - /{\rm Br}^-} = 1.44 V.$$

加入的指示剂为甲基红/甲基橙,为**不可逆指示剂**,可以测定还原性物质,但是 2020 版中国药典 未收载溴酸钾法

。 溴量法:

$$\mathrm{Br}_2 + 2\,\mathrm{e}^- \implies 2\,\mathrm{Br}^- \quad \varphi_{\mathrm{Br}_2\,/\mathrm{Br}^-}^{\ominus'} = 1.065V.$$

滴定使用碘的置换滴定法,常用于苯酚和苯胺类化合物的滴定

Notation. 重铬酸钾法:

$$6 I^{-} + Cr_{2}O_{7}^{2-} + 14 H^{+} = 3 I_{2} + 2 Cr^{3+} + 7 H_{2}O \quad \varphi^{\ominus} = 1.33V.$$

使用 HCl 介质, 用于测定还原性物质(盐酸小檗碱、二价铁离子)

Notation. 铈量法:

$$\operatorname{Ce}^{4+} + \operatorname{e}^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Ce}^{3+} \quad \varphi_{\operatorname{Ce}^{4+}/\operatorname{Ce}^{3+}}^{\ominus'} = 1.45V.$$

铈量法中硫酸铈溶液配置简单、选择性高、反应简单,常用于**制剂中**亚铁含量的测定

Notation. 高碘酸钾法:

$${\rm IO_6}^{5-} + {\rm H}^+ + 2\,{\rm e}^- \Longrightarrow {\rm IO_3}^- + 3\,{\rm H_2O} \quad \varphi_{{\rm H_5IO_6/IO_3}^-}^{\ominus'} = 1.60V.$$

测定对象: α-羟基醇/氨基醇/羰基醇等醇类有机物

作业: 习题 1,4,7 (第九版)