

# Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 12 月 10 日

## 目录

0.1 氧还滴定的指示剂 . . . . .	1
0.2 氧还滴定的终点误差 . . . . .	2
0.3 氧还滴定预处理 . . . . .	2
0.4 常用的氧还滴定法 . . . . .	3

## Lecture 12

12.03

条件电位

- 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： $\lg K' = \frac{n\Delta\varphi^{\ominus'}}{0.059}$ ，当  $\Delta\varphi^{\ominus'} > 0.4V$  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  $\varphi_{sp} = \frac{n_1\varphi_1^{\ominus'} + n_2\varphi_2^{\ominus'}}{n_1 + n_2}$ ，影响滴定突越范围的因素有  $\Delta\varphi^{\ominus'}$ ，与滴定剂的浓度无关

### 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：
$$\underset{\text{颜色 1}}{\text{In}_{\text{Ox}}} + ne^- \rightleftharpoons \underset{\text{颜色 2}}{\text{In}_{\text{Red}}}$$

**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

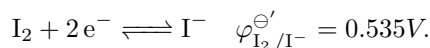


## 0.4 常用的氧还滴定法

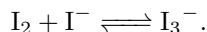
### 碘量法

使用  $I_2$  的弱氧化性和  $I^-$  的中等还原性

半反应:



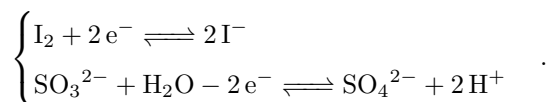
原理:



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

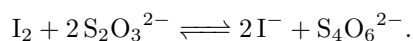
$Na_2SO_3$  的测定: 基本反应:



间接碘量法/滴定碘法:

- 测定物质为氧化性物质,  $\varphi^{\ominus'} > \varphi_{I_2/I^-}^{\ominus'}$ , 产生定量的  $I_2$ , 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:



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  $I_2$  生成  $I_3^-$

- 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
- 防止阳光直射
- 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  $\text{CCl}_4$  中为紫红色

**淀粉**  $\text{I}_3 + \text{直链可溶淀粉} \rightleftharpoons \text{深蓝色吸附物}$

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： $\text{pH} < 2$  时成为糊精
- 淀粉质量控制：使用直链淀粉，加入防腐剂

## Lecture 13

12.10

### 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  $\text{I}_2$  标准溶液：过量 **KI**，加入少量盐酸，置于棕色试剂瓶

加入盐酸：除去少量的  $\text{IO}_3^-$  并中和稳定剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**Notation.** 标定  $\text{As}_2\text{O}_3$ ：在碱性条件下溶解为偏亚砷酸盐，用  $\text{HCl}$  酸化后加入  $\text{NaHCO}_3$  至弱碱性

**Notation.** 标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

五水和硫代硫酸钠的特点：杂质多、易风化、潮解、易分解

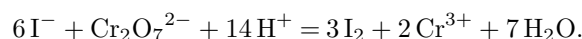
易分解的原因：水中的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  会使其分解，微生物也会分解硫代硫酸钠

解决方法：配置前煮沸（杀菌、除溶解氧），加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  使  $\text{pH} = 9 \sim 10$ ，**放置 7 至 10 天**，待浓度稳定后标定

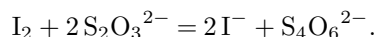
配定好的标准溶液可以用于滴定： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  等，一般使用置换滴定法

**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



滴定部分



**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

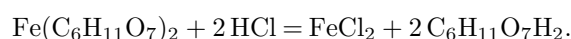
加入 3 g 碘化钾, 密塞碘瓶, 摇匀, 在暗处放置 5 分钟

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

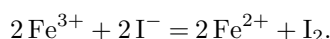
将滴定结果用空白试验校正

计算高铁盐含量

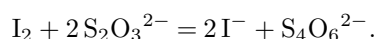
**Notation.** 有关反应: 溶解:



还原高铁离子:



滴定  $I_2$  :

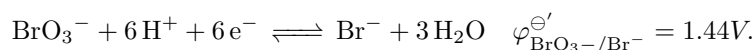


**Notation.** 亚硝基化法滴定:



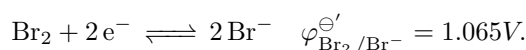
**Notation.** 溴酸钾法/溴量法

◦ 溴酸钾法:



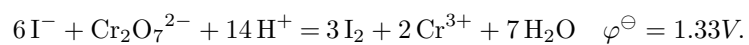
加入的指示剂为甲基红/甲基橙, 为**不可逆指示剂**, 可以测定还原性物质, 但是 2020 版中国药典未收载溴酸钾法

◦ 溴量法:



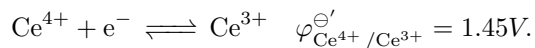
滴定使用碘的置换滴定法, 常用于苯酚和苯胺类化合物的滴定

**Notation.** 重铬酸钾法:



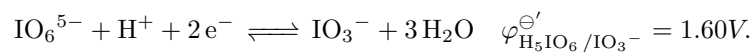
使用 HCl 介质, 用于测定还原性物质 (盐酸小檗碱、二价铁离子)

**Notation.** 铈量法:



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:



测定对象:  $\alpha$ -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)