

间接碘量法测定胆矾中铜的含量

Determination of Cu^{2+} Content in Blue Copperas Using Indirect iodimetry

北京大学药学院 尹富玲

一、实验原理及实验步骤提问

1. 何谓碘量法，请举例说明？

答：碘量法是基于 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性所建立起来的一种氧化还原分析法。



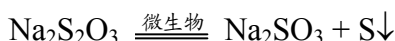
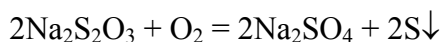
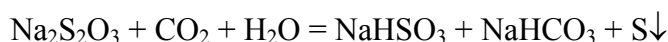
由标准电极电势可知， I_2 是较弱的氧化剂，而 I^- 是中等强度的还原剂。因此，既可以利用 I_2 标准溶液直接滴定一些较强的还原剂，如 H_2S 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 $\text{Sn}(\text{II})$ 、 $\text{As}(\text{III})$ 、维生素 C 等，这种方法称为直接碘量法 (direct iodimetry)。又可利用 I^- 的还原作用，与氧化剂如 MnO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 ClO_4^- 、 IO_3^- 、 BrO_3^- 、 H_2O_2 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等反应，定量地析出 I_2 ，然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 ，从而间接测定这些氧化性物质的含量，这种方法称为间接碘量法 (indirect iodimetry)。间接碘量法比直接碘量法应用更为广泛。

2. 简述直接碘量法与间接碘量法的区别

	原理	标准溶液	指示剂的加入时间	终点颜色变化
直接法	利用 I_2 的氧化性直接测定强还原性物质的含量	I_2	滴定前	溶液变蓝
间接法	利用 I^- 的还原性间接测定氧化性物质的含量	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	近终点时	溶液蓝色消失

3. 如何配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液？

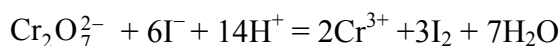
答：硫代硫酸钠试剂 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，俗称大苏打或海波) 中常含有 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、S 等微量杂质，还易风化和潮解，故须用间接法配制， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 易受水中溶解的 CO_2 、 O_2 和微生物的作用而分解，因此，需用新煮沸的冷蒸馏水来配制，再加入少量 Na_2CO_3 ，使溶液呈弱碱性 ($\text{pH} = 9 \sim 10$)，以抑制微生物的生长以及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 CO_2 的反应。



配制好的溶液应贮于棕色试剂瓶内，在暗处放置 7~10 d 后再标定。

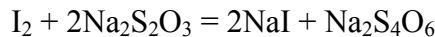
4. 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的基准物质及标定条件

可用 KBrO_3 、 KIO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等氧化剂基准物质标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，其中，以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 最为常用。在酸性溶液中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量 KI 作用，析出相当量的 I_2 ：

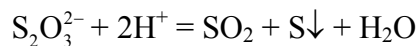
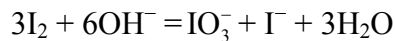
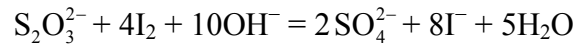


虽然溶液酸度愈大，反应速度愈快，但酸度太大时， I^- 容易被空气中的 O_2 氧化，

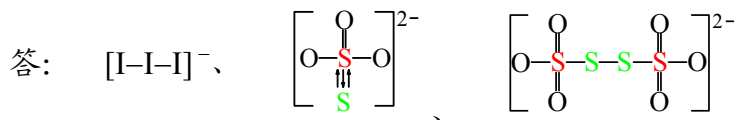
故酸度一般以 $0.2 \sim 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为宜，且加入 KI 的量应超过理论用量的 5 倍，以保证反应完全进行。然后以淀粉为指示剂，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 ：



上述反应只能在中性或弱酸性溶液中进行。在碱性溶液中， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 I_2 会发生副反应；在强酸性溶液中， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被酸分解，同时，空气对 I^- 氧化的影响变得不可忽视。所以滴定以前溶液应加以稀释。



5. 给出 I_3^- 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 的结构。



6. 间接碘量法测定胆矾中铜的含量的误差来源有哪些？如何消除误差提高分析结果的准确度？

误差来源	碘的挥发	碘的氧化	碘的吸附
预防措施	(1) 使用碘量瓶。 (2) 加入过量的 KI 助溶 ($\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$)。 (3) 滴定过程中，特别是刚开始时要轻轻振摇。	(1) 控制 pH 在弱酸性（强酸性介质中碘更易被空气中的 O_2 氧化）。 (2) 加入 KI 后立即滴定，即滴一份加一份。	近终点时加入 KSCN，使 $\text{CuI} \rightarrow \text{CuSCN}$ ，释放出吸附的碘。

7. 实验操作中，为什么于近终点时才加入淀粉指示剂？

答：因为当溶液中有大量碘存在时，碘被淀粉表面牢固吸附，不易与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 立即作用，致使终点“迟钝”。因此，间接碘量法须在近终点时加入淀粉指示剂。

8. 加入 KSCN 的目的是什么？为什么在近终点时再加？

答：CuI 能吸附 I_2 ，使沉淀颜色加深，并使终点提前且不敏锐，因而造成误差。加入 KSCN 使 CuI ($K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-12}$) 转化为更难溶的 CuSCN ($K_{\text{sp}} = 4.8 \times 10^{-15}$) 沉淀： $\text{CuI}(s) + \text{SCN}^- = \text{CuSCN}\downarrow + \text{I}^-$ 。CuSCN 几乎不吸附碘 (I_3^-)，使 Cu^{2+} 与 I^- 之间的反应趋于完全，且终点变色比较明显。但只能在接近终点时加入 KSCN，否则 SCN^- 直接还原 Cu^{2+} ： $6\text{Cu}^{2+} + 7\text{SCN}^- + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{CuSCN}\downarrow + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCN} + 7\text{H}^+$ ，而使结果偏低。

9. 间接碘量法测定铜含量时，为什么要在弱酸性介质 ($\text{pH} = 3.5 \sim 4$) 中进行？如何控制溶液的 pH？

答：首先，当 $\text{pH} > 4$ 时， Cu^{2+} 水解，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定时有回蓝现象；当 $\text{pH} < 0.5$ 时，空气对 I^- 氧化的影响变得不可忽视。其次，在弱酸性溶液中，碘和淀粉的反应

最为灵敏。因此，间接碘量法测定铜含量时，反应必须在弱酸性溶液中进行。

通常把溶液做成 HAc 酸性，或加入适当的缓冲剂以保持其弱酸性。

10. 胆矾试样和 KI 固体分别用哪种电子天平称量？采用哪种称量方法？

答：二者均采用固定量法称量。前者用万分之一的，而后者用百分之一的即可。

二、实验注意事项

1. 三份样品一起称量。
2. 盛放胆矾的锥形瓶的瓶口应用滤纸擦干，避免把称量纸弄湿。
3. 加入 KI 后，马上用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。
4. 注意各种试剂的加入顺序及时间。
5. 加入 KSCN 溶液后，碘量瓶加塞后再充分振摇。
6. CuSCN 沉淀呈米色，故终点不应滴成纯白色，应以观察到溶液颜色突变为准，否则容易滴过，引起较大误差。

三、思考题

1. 为什么配制的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液要放置一段时间再标定？
2. 碘量法测定铜含量时，加入的 KI 为何要过量？此量是否要求很准确？
3. 已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.153\text{V}$ ， $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.536\text{V}$ ，为何本实验中 Cu^{2+} 却能将 I^- 氧化为 I_2 ？