

第九章 氧化还原滴定法

❖ 氧化还原滴定法

(oxidation reduction titration)

✎ 是以氧化还原反应为基础的滴定分析法。

第九章 氧化还原滴定法

- ❖ 第一节 概述
- ❖ 第二节 指示剂
- ❖ 第三节 碘量法
- ❖ 第四节 高锰酸钾法
- ❖ 第五节 亚硝酸钠法

第一节 概述

- ❖ 一、 氧化还原滴定法的特点
- ❖ 二、 氧化还原滴定法对氧化还原反应的要求
- ❖ 三、 氧化还原滴定法的分类

一般氧化还原滴定法的特点

- ❖ 1. 反应机理复杂、多步反应
- ❖ 2. 有的反应程度虽高但反应速度缓慢
- ❖ 3. 有的伴有副反应且无明确计量关系

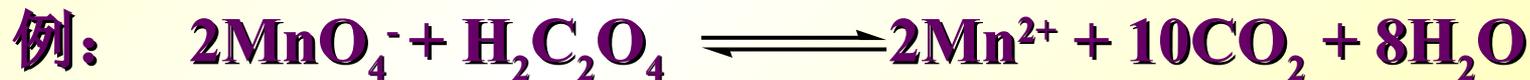
氧化还原滴定法对氧化还原反应的要求

- ❖ 1. 反应要按方程式中的系数关系定量地进行完全；
- ❖ 2. 无副反应发生；
- ❖ 3. 反应速率要快；
- ❖ 4. 要有简便的方法确定滴定终点。

一、提高氧化还原反应速率的方法

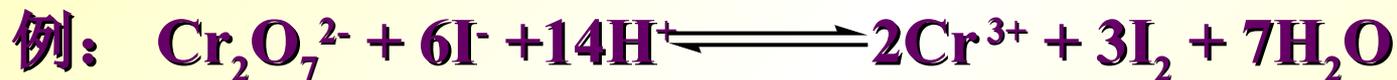
❖ 1. 升高溶液温度：

🌀 升温可加快碰撞，加快反应，每增高 10°C ，速度增加2 ~ 3倍



一、提高氧化还原反应速率的方法

❖ 2. 增大反应物的浓度



注： $[\text{H}^+] \uparrow, [\text{I}^-] \uparrow, v \uparrow$

酸性条件下，过量KI，暗处放10 min，反应完全

一、提高氧化还原反应速率的方法

❖ 3. 催化剂

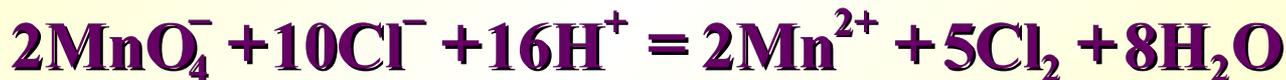
🌀 改变反应历程，加速反应。同上例：
加入 Mn^{2+} 催化反应，反应一开始便很快进行；否则反应先慢后快，逐渐生成的 Mn^{2+} 本身起催化作用（自动催化反应）

一、提高氧化还原反应速率的方法

❖ 4. 抑制副反应的发生



在 HCl 作介质时的副反应



诱导反应：由于一个氧化还原的发生促进了另一个氧化还原的进行。



受诱体

诱导体

作用

体

二、氧化还原滴定法的分类

❖ 根据滴定液所用氧化剂名称的不同分为

❧ 碘量法

❧ 高锰酸钾法

❧ 重铬酸钾法

❧ 亚硝酸钠法

❧ 溴量法

❧ 铈量法

一月十日

第二节 指示剂

- ❖ 一、自身指示剂
- ❖ 二、特殊指示剂
- ❖ 三、氧化还原指示剂

一、自身指示剂

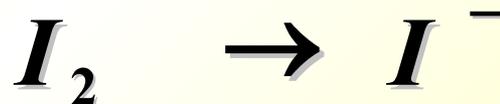
❖ 有些滴定剂或被测物有颜色，滴定产物无色或颜色很浅，则滴定时无须再滴加指示剂，本身的颜色变化起着指示剂的作用，称自身指示剂。

一、自身指示剂



紫色

无色



深棕色

无色

$2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \rightarrow$ 粉红色

$2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \rightarrow$ 浅黄色

有机溶剂中 \rightarrow 鲜明紫红色

优点：无须选择指示剂，利用自身颜色变化指示终点

二、特殊指示剂

❖ 有些物质本身不具有氧化还原性，但可以同氧化还原电对形成有色配合物，因而可以指示终点

例：淀粉 + I_3^- —— 深蓝色配合物

($5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L} \rightarrow$

显著蓝色)
特点：反应可逆，应用于直接或间接
碘量法

三、氧化还原指示剂

- ❖ 具氧化或还原性，其氧化型和还原型的颜色不同，氧化还原滴定中由于电位的改变而发生颜色改变，从而指示终点



$$\varphi = \varphi^{\theta}_{\text{In(O)}/\text{In(R)}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{In(O)}}}{C_{\text{In(R)}}$$

第三节 碘量法

- ❖ 一、基本原理
- ❖ 二、指示剂
- ❖ 三、滴定液的配制
- ❖ 四、应用实例



一、基本原理

- ❖ 利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性建立的滴定分析方法



$$\varphi_{I_2 / I^-}^{\theta} = 0.5345V$$



(三) 碘量法误差的主要来源

❖ 1. 碘的挥发

🌀 预防：

- ❖ 1) 过量加入 KI——助溶，防止挥发
增大
浓度，提高速度
- ❖ 2) 溶液温度勿高
- ❖ 3) 碘量瓶中进行反应（磨口塞，封水）
- ❖ 4) 滴定中勿过分振摇

(三) 碘量法误差的主要来源

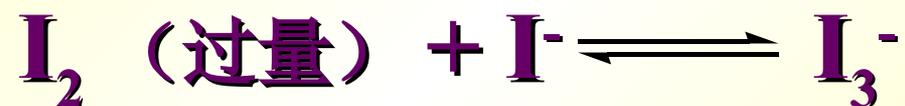
❖ 2. 碘离子的氧化（酸性条件下）

🔗 预防：

- ❖ 1) 控制溶液酸度（勿高）
- ❖ 2) 避免光照（暗处放置）
- ❖ 3) I_2 完全析出后立即滴定，滴定速度易快

二、指示剂

❖ 变色原理



(与淀粉形成深蓝色配合物)

二、指示剂

❖ 加入时间:

❖ 直接碘量法：滴定前加入（终点：无色→深蓝色）

❖ 间接碘量法：近终点加入（终点：深蓝色消失）

❖ 间接碘量法中淀粉指示剂过早加入，强烈吸附 I_2 ，造成终点拖后

❖ 条件:

❖ 室温：弱酸性：新鲜配制

三、 滴定液的配制

- ❖ (一) 碘滴定液
- ❖ (二) 硫代硫酸钠滴定液

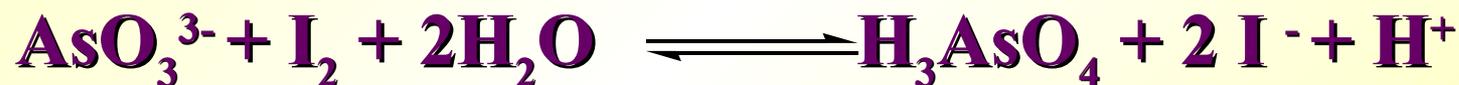
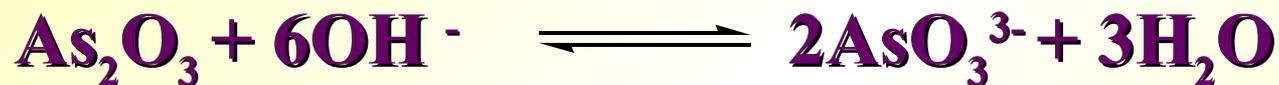
(一) 碘滴定液

❖ 1. 配制：

- ❧ 1) 加入适量的 KI，使生成，这样既可增加的溶解度，还能降低其挥发性；
- ❧ 2) 加入少许盐酸，以除去碘中微量碘酸盐杂质，并可在滴定时中和配制滴定液时加入的少量稳定剂；
- ❧ 3) 为防止少量未溶解的碘影响浓度，需用垂熔玻璃漏斗滤过后再标定；
- ❧ 4) 贮于棕色瓶中，密塞阴凉处保存，以避免 KI 的氧化

(一) 碘滴定液

❖ 2. 标定：



$$n_{\text{I}_2} = 2n_{\text{As}_2\text{O}_3}$$

(一) 碘滴定液

❖ 3. 条件

- ❖ 为使碘氧化亚砷酸钠的反应能定量进行，通常加入碳酸氢钠，使溶液呈弱碱性（ $\text{pH}8 \sim 9$ ）；
- ❖ 淀粉指示剂在滴定前加入。

(一) 碘滴定液

❖ 4. 浓度计算

$$c_{I_2} = \frac{2m_{As_2O_3} \times 1000}{M_{As_2O_3} V_{I_2}}$$

(二) 硫代硫酸钠滴定液

❖ 1. 配制

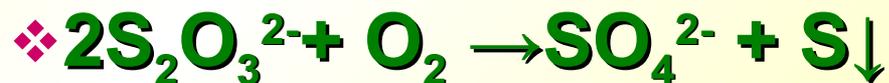
☞ 煮沸，冷却水，加入 Na_2CO_3 使 $\text{pH}=9\sim 10$ ，放置 7~8 天，过滤

❖ 不稳定原因

☞ a . 水中溶解的 CO_2 易使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解



☞ b . 空气氧化：



☞ c . 水中微生物作用：



2. 标定

❖ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物标定法

∞ (1) 原理



$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

2. 标定

❖ (2) 指示剂

❖ 淀粉，近终点时加

🌀 终点：蓝色—亮绿色

❖ (3) 浓度计算

$$C_{Na_2S_2O_3} = 6 \cdot \frac{m_{K_2Cr_2O_7} \cdot 1000}{M_{K_2Cr_2O_7} V_{Na_2S_2O_3}}$$

2. 标定

❖ I₂ 滴定液比较法



$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 2 \cdot \frac{C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

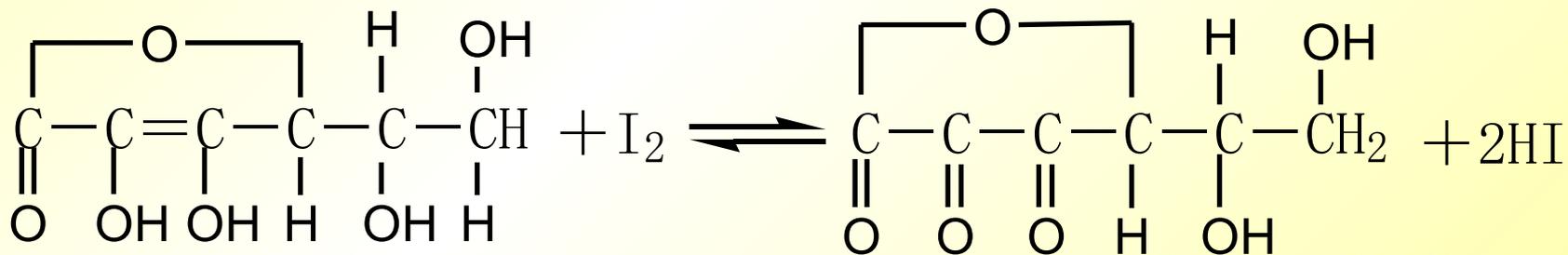
四、应用实例

- ❖ 例 1 维生素 C 的含量测定
- ❖ 例 2 焦亚硫酸钠的含量测定

四、应用实例

❖ 例 1 维生素 C 的含量测定

1. 原理



四、应用实例

❖ 例 1 维生素 C 的含量测定

2. 步骤

- ❖ 精密称取维生素 C 试样约 0.2g，加放冷的新煮沸过的蒸馏水 100mL 和稀醋酸 10mL，在锥形瓶中溶解后，加淀粉指示剂 1mL，用碘滴定液滴定至溶液显蓝色并在 30s 内不褪色即为终点。

四、应用实例

❖ 例 1 维生素 C 的含量测定

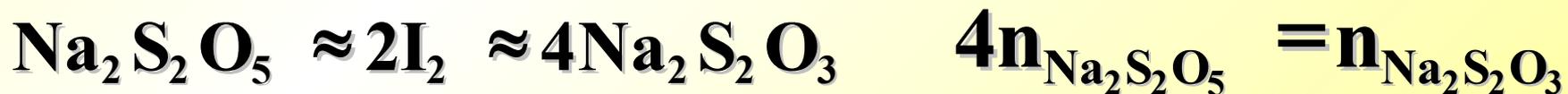
④. 计算

$$V_C \% = \frac{c_{I_2} V_{I_2} M_{C_6H_8O_6} \cdot 10^{-3}}{m_s}$$

四、应用实例

❖ 例 2 焦亚硫酸钠的含量测定

1. 原理



四、应用实例

❖ 例 2 焦亚硫酸钠的含量测定

2. 计算

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ %

$$= \frac{\frac{1}{4} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot (V_{\text{空白}} - V_{\text{回滴}})_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5} \cdot 10^{-3}}{S} \cdot 100\%$$

第四节 高锰酸钾法

- ❖ 一、基本原理
- ❖ 二、滴定液的配制与标定
- ❖ 三、应用实例

一、基本原理

❖ 利用 MnO_4^- 的强氧化性建立的滴定分析方法



注：酸性调节 (0.5 ~ 1mol/L), 用 H_2SO_4 不用 HCl 或 HNO_3



二、 滴定液的配制与标定

❖ 1. 基准物

As_2O_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 纯铁丝 ,
 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$$n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

二、 滴定液的配制与标定

❖ 2. 指示剂:

↪ 自身指示剂

❖ 3. 条件:

↪ a. 酸度 : $0.5 \sim 1\text{mol/LH}^+$

↪ b. 温度 : 65°C

↪ c. 滴定速度 : 慢 - 快 - 慢

↪ d. 滴定终点 : 无色 - 微红

二、 滴定液的配制与标定

❖ 4. 浓度计算:

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{\frac{2}{5} m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 1000}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V_{\text{KMnO}_4}}$$

三、应用实例

- ❖ 例 1 过氧化氢的含量测定
- ❖ 例 2 血清钙的测定

三、应用实例

❖ 例 1 H_2O_2 的含量测定

🌀 原理



$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} n_{\text{KMnO}_4}$$

三、应用实例

❖ 例 1 H₂O₂ 的含量测定

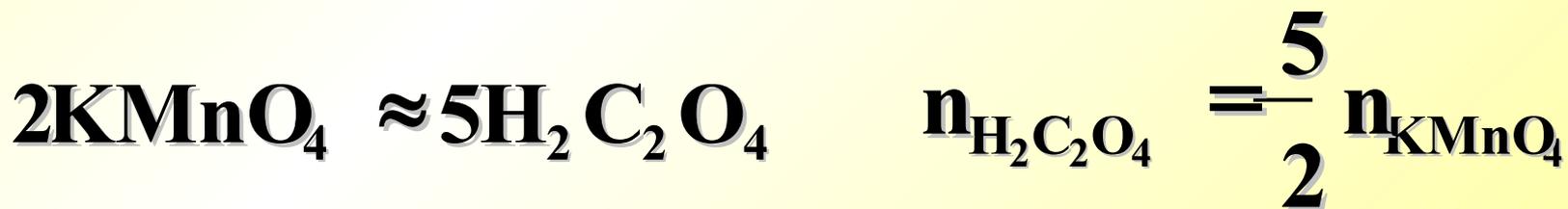
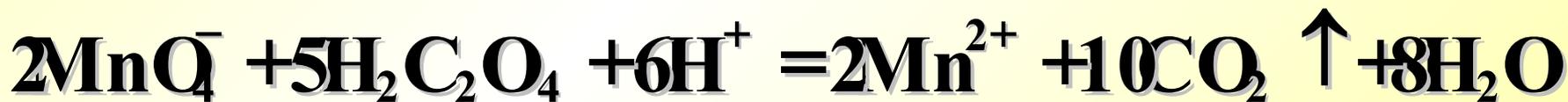
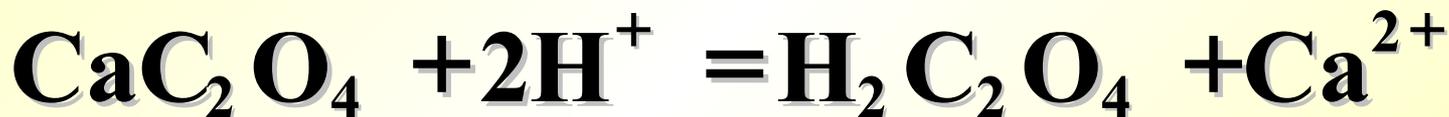
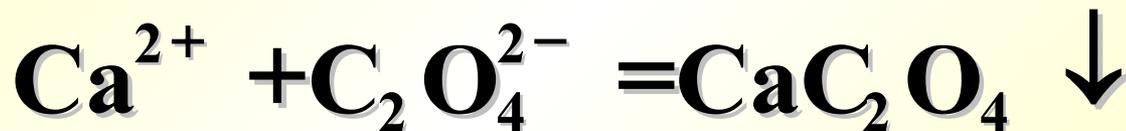
计算

$$\text{H}_2\text{O}_2 \% = \frac{\frac{5}{2} C_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_s \times 1000} \cdot 100\%$$

三、应用实例

❖ 例 2 血清钙的测定

🔗 原理



三、应用实例

❖ 例 2 血清钙的测定

计算

$$\text{Ca}\% = \frac{\frac{5}{2} c_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} M_{\text{Ca}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{试样}}} \cdot 100\% (\text{g/mL})$$

第五节 亚硝酸钠法

- ❖ 一、基本原理
- ❖ 二、指示剂
- ❖ 三、滴定液的配制与标定
- ❖ 四、应用实例



一、基本原理

❖ 亚硝酸钠法 (sodium nitrite method)

✎ 是以 NaNO_2 为滴定液，在酸性溶液中测定芳香族伯胺和芳香族仲胺类化合物的氧化还原滴定法。

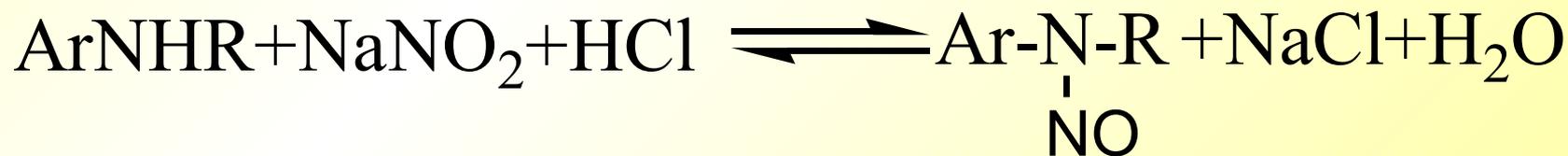


一、基本原理

重氮化滴定法



亚硝基化滴定法



二、指示剂

❖ (一) 外指示剂

✎ 多用 KI- 淀粉指示剂

❖ (二) 内指示剂

✎ 以橙黄IV - 亚甲蓝用得较多，中性红、二苯胺及亮甲酚蓝也有应用

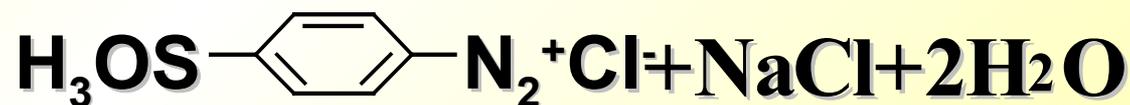
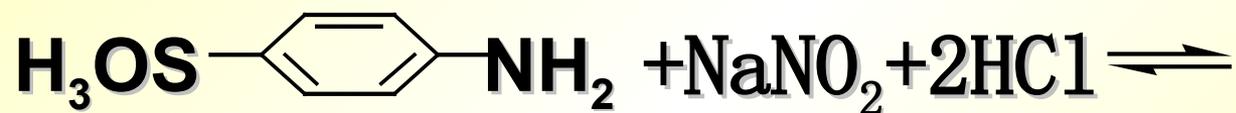
三、 滴定液的配制与标定

❖ (一) 配制

⚡ NaNO_2 水溶液不稳定，放置后浓度显著下降，配制时需加入少许 Na_2CO_3 作稳定剂，使溶液呈弱碱性（ $\text{pH}10$ ），三个月内浓度基本不变

三、 滴定液的配制与标定

❖ (二) 标定



三、 滴定液的配制与标定

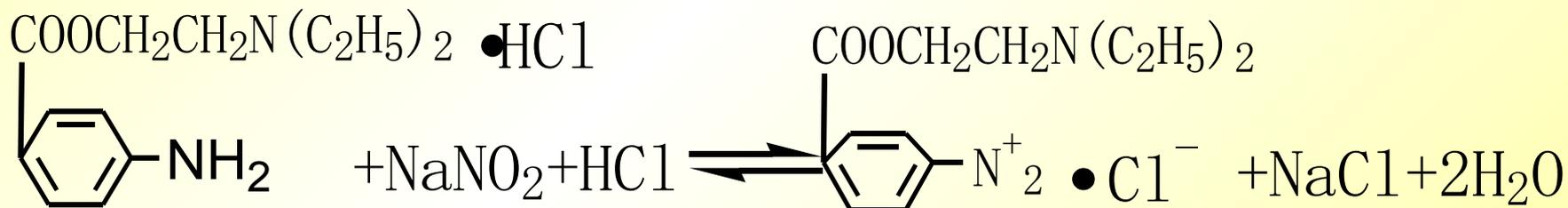
❖ (三) 计算

$$c_{\text{NaNO}_2} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}} \cdot 10^3}{V_{\text{NaNO}_2} M_{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}}}$$

四、应用实例

❖ 例 1 盐酸普鲁卡因的含量测定

🔗 原理



四、应用实例

❖ 例 1 盐酸普鲁卡因的含量测定

计算

$C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$ %

$$= \frac{c_{NaNO_2} V_{NaNO_2} M_{C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl} \cdot 10^{-3}}{S} \cdot 100\%$$



-
- ❖ **22、关于还原糖的测定说法不正确的是（ ）**
 - ❖ **A、滴定到蓝色褪去放置空气中几秒钟后蓝色又出现了，说明终点未到应该继续滴定**
 - ❖ **B、整个滴定过程应该保持微沸状态**
 - ❖ **C、用次甲基蓝作指示剂**
 - ❖ **D、费林试剂甲、乙溶液应该分别配制，分别贮存**



❖ 19、用碘量法测蘑菇罐头中食品中二氧化硫含量时应选用（ ）指示剂

❖ A、淀粉 B、酚酞 C、
 甲基橙 D、次甲基橙