

电解生成碘单质返滴定法测定铜离子含量的数字化实验^{*}

廖治华¹, 徐琦², 杜钦之³, 杨国敏², 张明晓², 陈时洪²

(1. 重庆市第一中学校, 重庆 400030; 2. 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715; 3. 重庆市第八中学校, 重庆 400030)

关键词: 库伦滴定法; 数字化; 氧化还原滴定; 硫酸铜

中图分类号: O6

文献标志码: B

文章编号: 1672-6693(2024)03-0133-08

铜(Cu)元素是人体所必需的微量元素之一,它在人体内的含量偏高或偏低都不利于身体健康;硫酸铜(CuSO_4)作为微量元素Cu源添加剂被广泛应用于动物饲料和食品中,它的含量测定直接关系到食品安全^[1]。 CuSO_4 也是果树和蔬菜生产中广谱性使用的保护性杀菌剂波尔多液的主要成分^[2]。间接碘量法是测定铜离子(Cu^{2+})含量的经典方法,它通过 Cu^{2+} 氧化碘离子(I^-)生成碘单质(I_2),再用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)滴定生成的 I_2 ,从而间接测定 Cu^{2+} 含量。该方法需要对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 进行标定,还需加入硫氰化钾(KSCN)转换碘化亚铜(CuI)沉淀为硫氰化亚铜(CuSCN)沉淀以避免 CuI 沉淀吸附 I_2 使得测定结果偏低,而且对淀粉指示剂加入的时机有一定要求——加入太早或太晚都不利于滴定终点的准确判定。总之,间接碘量法测定 Cu^{2+} 含量的操作过程繁琐、实验误差大^[3]。因此,有必要对经典的间接碘量法进行改进以实现 Cu^{2+} 含量的简单、快速和准确测定。

基于法拉第电解定律建立的库伦滴定分析方法是通过对恒电流电解辅助电解质产生滴定剂(即电生滴定剂)以滴定被测物质来进行定量分析的方法。该法不需要标准物质或配制标准溶液,作为定量依据的电量易于被准确测量,而且可电生不稳定的物质(如 I_2)作为滴定剂以扩大滴定分析的应用范围。库伦滴定分析因具有简便、灵敏、准确等优点已被广泛应用于基准试剂纯度测定、环境监测、石油化工及有机元素分析^[4]。基于 I^- 的还原性和 I_2 的氧化性而建立的碘量法因为 I^- 和 I_2 的不稳定性,常有较大的实验误差。恒电流电解 I^- 产生 I_2 作为标准物质的库伦滴定法可以克服常规碘量法操作过程繁琐和实验误差大的缺陷。目前已有库伦滴定法测定维生素C和安乃近的相关研究报道^[5-7],但未见库伦滴定法测定 Cu^{2+} 含量的研究报道。

传统化学实验与信息技术融合已成为当今化学实验发展的必然趋势。作为二者融合产物的数字化实验可将实验过程和结果以曲线或图表等形式实时、直观、动态地展示出来,具有数字化、量化、可视化、智能化、手持化等优点。反应热、原电池、反应速率及化学平衡移动等数字化实验已得到了广泛应用^[8-12]。虽然滴定分析和电解的数字化实验已有报道,但所报道的数字化滴定分析主要集中于酸碱滴定及沉淀滴定^[13-15],数字化电解实验则一般是通过控制电压进行电解并探究电解所引起的pH变化及金属腐蚀速率等^[16-18],并不涉及定量层面的计算。倪霞^[19]虽然运用数字化实验对碘量法测定维生素C含量进行曲线表征,但其中直接使用 I_2 标准溶液进行氧化还原滴定,因而无法克服经典碘量法的缺陷。库伦滴定分析的数字化实验的建立可将定量的氧化还原滴定与电解巧妙地融合于一体,具有很强的研究和实践价值。虽然笔者所在项目团队已设计了恒电流电解生成亚铁离子返滴定法测定消毒液中过氧化氢含量的数字化实验并建立了预设终点电势值的方法自动判定滴定终点的认知模型^[20],但很有必要将库伦滴定的数字化实验扩展到其他氧化还原滴定体系,以突破传统碘量法中存在的实践难点并提升操作者实验水平。

基于上述研究背景,本研究应用自制的MXLab-21先进数字化实验系统,建立了原位电解生成 I_2 以测定

* 收稿日期: 2023-05-30 修回日期: 2023-12-13 网络出版时间: 2024-08-01T09:18

资助项目: 重庆市教育科学“十三五”规划课题 (No. 2020-11-219)

第一作者简介: 廖治华,男,高级教师,重庆师范大学客座教授,研究方向为化学教育, E-mail: liaozhuhua@163.com; 通信作者: 陈时洪,女,教授,博士生导师, E-mail: cshong@swu.edu.cn

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/50.1165.n.20240731.1405.002>

Cu^{2+} 含量的数字化库伦滴定分析实验,实现了 CuSO_4 和波尔多液中 Cu^{2+} 含量的简单、快速和准确测定。该方法不仅有效克服了传统碘量法测定 Cu^{2+} 含量存在的一系列局限性,还将数字化实验拓展到碘量法测 Cu^{2+} 的实验体系,对提高学习者的化学实验水平和化学学科核心素养具有积极作用。

1 实验原理

1.1 法拉第电解定律及电解生成 I_2 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的原理

法拉第电解定律的数学表达式为:

$$n(\text{B}) = Q / (nF) = (It) / (nF), \quad (1)$$

其中: $n(\text{B})$ 为电生物质物质的量(单位:mol), n 为电极反应式中电子转移的计量系数, F 为法拉第常数($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), I 为恒电流电解时的电流强度(单位:A), t 为恒电流电解时间(单位:s), Q 为电极反应所消耗的电量(单位:C)。在本研究中进行恒电流电解时,电极上形成的电生 I_2 物质的量依据式(1)进行计算。

以石墨电极作为恒电流电解的发生电极(阳极),另一石墨电极与 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸(H_2SO_4)电解质溶液及隔膜等组成辅助电极(阴极),控制恒电流电解碘化钾(KI)溶液。 I^- 在阳极发生氧化反应生成 I_2 ,反应式为 $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$;氢离子(H^+)在阴极发生还原反应生成 H_2 ,反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ 。

以铂丝电极和银/氯化银(Ag/AgCl)电极分别作为电势滴定的指示电极和参比电极,采用一次微分绝对值法自动估计滴定终点以准确测定电生 I_2 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的电解时间,并记录滴定过程中溶液电势(E)随 t 的动态变化曲线(即滴定曲线),该滴定反应式为: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ 。反应达到计量点前, E 取决于电对 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的电极电势;反应达到计量点后, E 取决于 I_2/I^- 电对的电极电势,根据 E 在计量点附近发生的突变来估计滴定反应的计量点。

1.2 电生 I_2 返滴定法测定 Cu^{2+} 含量的原理

在含 Cu^{2+} 的样品溶液中加入一定量的氟化氢铵(NH_4HF_2)溶液,控制溶液 pH 为 3~4,以防止 Cu^{2+} 水解并消除 Fe^{3+} 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 等杂质的干扰。接着加入过量 KI,生成 CuI 沉淀并析出 I_2 。再加入一定量过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,使得析出的 I_2 被完全反应后,进一步利用原位电解生成的 I_2 返滴定剩余的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 至终点,记录返滴定步骤中电生 I_2 所需的电解时间,其中反应过程为: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$, $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ 。

由加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 物质的量和返滴定剩余 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 所消耗的电生 I_2 物质的量可计算样品中的 Cu^{2+} 含量,具体公式如下:

$$\omega(\text{Cu}^{2+}) = [c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - 2n(\text{I}_2)] \times (V_0/V_t) \times (M_{\text{Cu}}/m_{\text{样品}}), \quad (2)$$

其中: $\omega(\text{Cu}^{2+})$ 和 M_{Cu} 分别为 Cu^{2+} 在样品中的含量(以质量分数计,下同)和 Cu 的摩尔质量(单位: $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 和 $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 分别为加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度(单位: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和体积(单位:L);若待测样品是五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),则 $m_{\text{样品}}$ 和 V_0 分别为配制样品溶液时所称取的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量(单位:g)和样品溶液的总体积(单位:L), V_t 为测定时所取样品溶液的体积(单位:L); $n(\text{I}_2)$ 为恒电流电解生成 I_2 的物质的量(mol),根据电解时的 I 和 t 由式(1)计算,即 $n(\text{I}_2) = (It)/(2F)$ 。

式(2)中加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度可通过空白实验获知,无需采用传统滴定分析法进行标定。空白实验如下:无 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 试样存在下,控制电解条件相同,用电生 I_2 直接滴定相同量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液至终点,测定电生 I_2 所需的电解时间(t_0 ,单位:s),由如下式可计算出加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 \times (It_0/2F) \times (1/V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)) = (It_0)/(F \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)). \quad (3)$$

将式(3)代入式(2),得到如下公式:

$$\omega(\text{Cu}^{2+}) = [(It_0)/F - (It)/F] \times (V_0/V_t) \times (M_{\text{Cu}}/m_{\text{样品}}) = [I(t_0 - t)]/F \times (V_0/V_t) \times (M_{\text{Cu}}/m_{\text{样品}}), \quad (4)$$

即根据空白实验时电生 I_2 的 t_0 与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 试样测试时电生 I_2 的 t 的差值便可直接计算 Cu^{2+} 含量,无需知道加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度,测试方便快捷,可明显减小实验误差。

对实际样品波尔多液中 Cu^{2+} 含量进行测定时,将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液替换为所配制的波尔多液样品溶液即可,相关原理及操作、测定过程完全相同。

2 实验仪器、试剂及步骤

2.1 实验仪器

本研究采用的 MXLab-21 先进化学实验系统为笔者所在项目团队自主研制的一种新型综合性数字化实验仪器(图1),它不但配置了化学传感器如电势传感器,还配置了执行器如输液器、搅拌器、电解池等,并通过应用程序智能控制以实现自动操作和直观表征。本研究以烧杯做电解池进行电解并同时进行电势滴定。采用一次微分绝对值法自动判定滴定终点。

2.2 实验药品及实验试剂配制

实验药品为分析纯的 KI 固体、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 固体、体积分数为 98% 的浓 H_2SO_4 、 NH_4HF_2 固体、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体以及市售波尔多液样品。主要实验试剂配制方法如下。

1) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液的配制:用电子天平称取 83.0 g KI 固体于烧杯中,用 500 mL 去离子水溶解后并转移至棕色试剂瓶中保存备用。

2) $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制:用电子天平称取 23.7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 固体于烧杯中,用新煮沸并冷却的去离子水溶解,同时加入少许碳酸钠,配制为 1 000 mL 溶液,转移至棕色试剂瓶中保存备用。

3) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液的配制:在烧杯中加入 95 mL 去离子水,然后边搅拌边缓慢加入 5.4 mL 体积分数为 98% 的浓 H_2SO_4 ,冷却至室温后转移至试剂瓶中保存备用。

4) 质量分数为 10% 的 NH_4HF_2 溶液的配制:用电子天平称取 5.0 g NH_4HF_2 固体,用 45.0 mL 去离子水溶解并转移至塑料瓶中保存备用。

5) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液的配制:用分析天平准确称取 5.008 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加去离子水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,加纯水至刻度并摇匀,保存备用。

6) 波尔多液样品溶液的配制:用分析天平准确称取 1.612 5 g 波尔多液于烧杯中,加入稀盐酸溶液($V_{\text{盐酸}}:V_{\text{水}}=1:2$)使之溶解,定量转移至 500 mL 容量瓶中,再加上上述稀盐酸溶液至刻度并摇匀,转移至试剂瓶中保存备用。值得一提的是,所配制的波尔多液样品溶液虽有少量白色固体沉淀,但并不影响 Cu^{2+} 测定结果的准确性,其中原因在于波尔多液的有效成分的化学组成是 $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$,加入稀盐酸后,其中的 Cu^{2+} 可以完全被释放出来。

2.3 实验步骤

测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及波尔多液样品溶液中 Cu^{2+} 含量的具体实验步骤如下:

1) 用量筒分别移取 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液 25.0 mL、质量分数为 10% 的 NH_4HF_2 溶液 1.0 mL 于 50 mL 烧杯中。

2) 将烧杯置于数据采集器中央,放入磁力搅拌子,插入电解及电势滴定所需电极,包括发生电极、辅助电极、Ag/AgCl 参比电极和铂丝指示电极。将所有电极与数据采集器的相应接口相连接,再将数据采集器与计算机连接。然后打开 MXLab-21 先进数字化实验系统,设置所需的搅拌速率如 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 并开启搅拌。

3) 预滴定:打开恒电流电解操作界面,设置合理的 I 值和一次微分绝对值,用移液管准确加入 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 2.00 mL,点击“开始测定”按钮进行电解并同时进行电势滴定,记录电势滴定曲线($E-t$ 曲线),当 E 一次微分绝对值达到设定值时,系统将自动停止电解。

4) 用移液管准确移取 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 2.00 mL 到上述溶液中,在相同的条件下再次进行电解和电势滴定,当 E 一次微分绝对值达到设定值时,系统将自动停止电解,记录反应达到一次微分绝对值的时间即 t_0 。保持条件不变,连续测定 4 次。

5) 测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 的含量:在执行步骤 1)、2) 的基础上,用移液管准确加入 0.30 mL 所配制的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液,用表面皿盖好烧杯口并缓慢搅匀,在暗处放置 5 min。反应充分后,执行步骤 4),记录反应达到一次微分绝对值的时间($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 试样测试所需电生 I_2 的电解时间)即 t 。保持条件不变,平行测定 4 次,根据式(4)计算 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 的含量。

6) 测定波尔多液样品溶液中 Cu^{2+} 的含量:在将 0.30 mL $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液换成 1.0 mL 所配制的波尔多

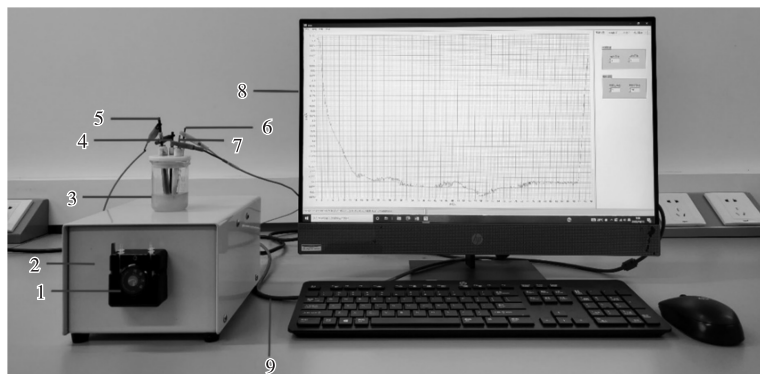
液样品溶液的情况下执行步骤 5), 平行测定 4 次, 根据式(4)计算波尔多液样品溶液中 Cu^{2+} 的含量。

7) 保存图像, 清洗反应装置, 关闭系统, 结束实验。

3 结果与分析

3.1 一次微分绝对值的确定

在不设置一次微分绝对值的情况下, 执行实验步骤 1)~4), 得到电生 I_2 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的 $E-t$ 曲线, 由图 2 可见明显的滴定突跃。结合滴定过程中溶液颜色的变化及 $E-t$ 曲线的滴定突跃, 确定实验中合理的一次微分绝对值为 0.05。



注: 1 为数据采集器, 2 为输液泵, 3 为待测溶液, 4 为发生电极(阴极), 5 为辅助电极(阳极), 6 为 Ag/AgCl 电极, 7 为铂丝电极, 8 为计算机, 9 为 USB 数据线。

图 1 MXLab-21 先进化学实验系统

Fig. 1 MXLab-21 advanced chemical experiment system

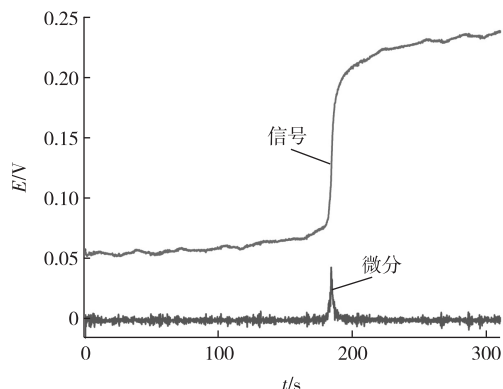


图 2 电生 I_2 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的 $E-t$ 曲线

Fig. 2 $E-t$ curve of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrated by I_2 produced from electrolysis

3.2 实验条件的优化

KI 溶液浓度($c(\text{KI})$)和 I 值大小影响电流效率, 最终影响样品测定的准确度。本研究采用控制变量法探究 KI 溶液浓度和 I 对 t_0 的影响。

1) $c(\text{KI})$ 的优化。设置 I 为 100 mA, 一次微分绝对值为 0.05, 保持其他条件不变, 在只改变 $c(\text{KI})$ 的情况下, 执行实验步骤 1)~4)。测定 $c(\text{KI})$ 分别为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.40 和 0.50 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电生 I_2 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 所需时间 t_0 。连续测定 4 次取平均值, 并绘制 t_0 平均值随 $c(\text{KI})$ 变化的曲线。从图 3 中可以看出, 当 $c(\text{KI})$ 从 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 0.30 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, t_0 明显减少。当 $c(\text{KI})$ 超过 0.30 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, t_0 变化不明显。因此在本研究中, KI 溶液的最终浓度需控制在 0.30 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上。由于极限电流的限制, 当 KI 用量过少时, 电解效率低于 100%, 最终导致测定结果不准确; 因此在实验过程中, 需控制 KI 溶液的最终浓度不小于 0.30 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2) I 的优化。控制 $c(\text{KI})$ 为 1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 设置一次微分绝对值为 0.05, 其他条件不变, 仅改变 I , 执行实验步骤 1)~4)。测定 I 分别为 25、50、100、150 和 200 mA 时, 电生 I_2 滴定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 所需 t_0 , 连续测定 4 次取平均值, 绘制 t_0 随 I 变化的曲线如图 4 所示。从图中可知, 当 I 从 25 mA 增加到 100 mA 时, t_0 明显减少。当 I 大于 100 mA 时, t_0 减少不明显。这表明如再进一步增大 I 将导致电解的副反应发生, 所以本研究选择 $I = 100$ mA 为最佳电解电流条件。

3.3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 含量的测定

首先, 在最佳的实验条件下执行实验步骤 1)~4), 测定空白实验的 t_0 , 平行测定 4 次, 结果列于表 1 中。可见空白实验所需 t_0 的平均值为 183.4 s, 4 次测定的相对标准偏差(RSD)为 0.8%。接着按照实验步骤 5) 进行 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 含量的测定。在优化的实验条件下, 测得电生 I_2 返滴定剩余 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的电解时间即 t , 平行测定 4 次, 结果列于表 2 中。系统所记录的 $E-t$ 曲线如图 5 所示, 可观察到明显的滴定突跃。根据 t_0 与 t 的差值, 由式(4)即可计算出 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 含量, 它的平均值与理论值 25.60% 十分接近; Cu^{2+} 含量测定的相对误差为 -1.7%, 4 次测定的 RSD 为 1.4%。这表明所构建的 Cu^{2+} 含量测定的数字化实验系统具有较

高的准确度及精密度。

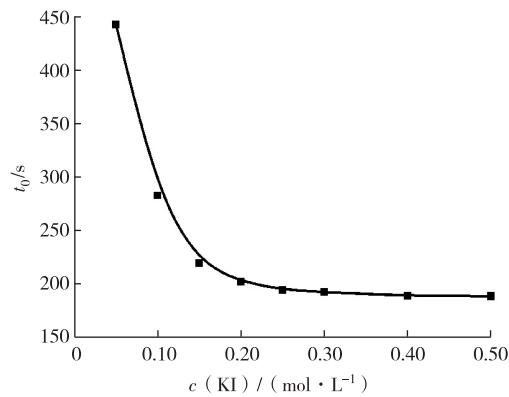


图 3 KI 浓度对电解时间的影响
Fig. 3 Effect of KI concentration on electrolytic time

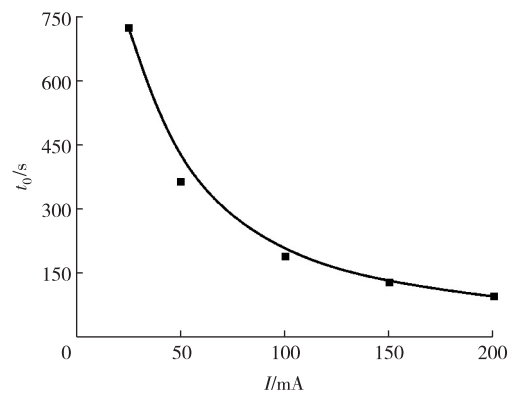


图 4 电解电流对电解时间的影响
Fig. 4 Effect of electrolytic current on electrolytic time

表 1 空白实验所需电解时间			
Tab. 1 Electrolytic time required for blank test			
实验序号	t_0/s	t_0 平均值/s	RSD
1	183.7	183.4	0.8%
2	184.9		
3	183.6		
4	181.5		

表 2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 含量的测定				
Tab. 2 Determination of Cu^{2+} content in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				
实验序号	t/s	Cu^{2+} 含量	Cu^{2+} 含量平均值	RSD
1	126.4	25.18%	25.16%	1.4%
2	126.4	25.18%		
3	125.5	25.57%		
4	127.5	24.69%		

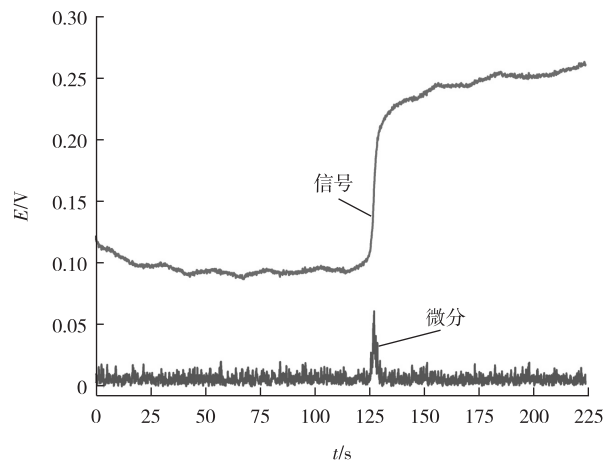


图 5 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 含量测定的 $E-t$ 曲线
Fig. 5 $E-t$ curve of Cu^{2+} content determination in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3.4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 含量测定的实验现象

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 含量测定的实验现象如下: 在无色透明的 KI 溶液(图 6a)中加入待测蓝色的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 样品溶液后, 整个反应体系的颜色变为橙色, 同时有少量 CuI 沉淀产生(图 6b)。加入过量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液后, 反应体系颜色变为乳白色(图 6c)。电解 I^- 产生 I_2 的过程中, 辅助电极表面产生大量气泡, 表明 H_2 的生成, 发生电极表面有黄色固体生成, 缘于 I_2 的生成。到达滴定终点后, 整个反应体系变为黄色, 为电解生成过量的 I_2 所致(图 6d)。

3.5 实际样品波尔多液中 Cu^{2+} 含量的测定

在最佳的实验条件下, 根据实验步骤 6) 对从市场上购得的美国仙农牌波尔多液中的 Cu^{2+} 含量进行测定, 平

行测定 4 次,结果列于表 3。根据 t_0 与 t 的差值,由式(4)即可计算得到波尔多液中 Cu^{2+} 含量为 39.27%。从测定的 $E-t$ 曲线(图 7)中能观察到较明显的滴定突跃。根据说明书上标注的波尔多液有效成分 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 的含量为 80%折算得到其中 Cu^{2+} 含量的理论值为 39.69%;本研究所测得波尔多液中 Cu^{2+} 含量平均值与理论值接近, Cu^{2+} 含量测定的相对误差为 -1.1%,4 次测定的 RSD 为 3.1%。上述结果表明所构建的 Cu^{2+} 含量测定的数字化实验体系能用于实际样品波尔多液中 Cu^{2+} 含量测定,具有较高的潜在应用价值。

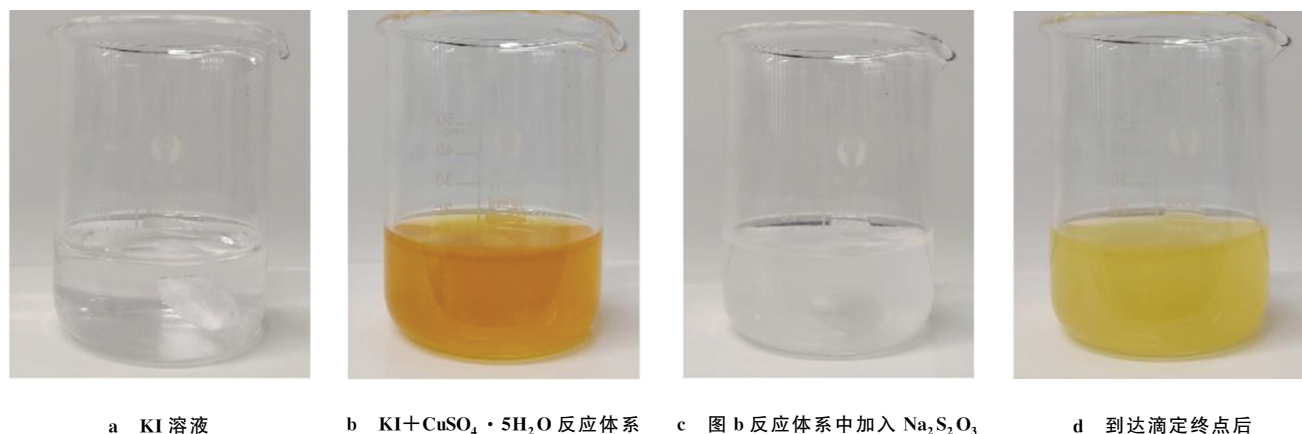


图 6 反应体系的颜色变化

Fig. 6 Color changes of the reaction system

表 3 波尔多液中 Cu^{2+} 含量的测定

Tab. 3 Determination of Cu^{2+} content in bordeaux liquo

实验序号	t/s	Cu^{2+} 含量	Cu^{2+} 含量平均值	RSD
1	163.9	40.14 %	39.27 %	3.1 %
2	164.2	39.52 %		
3	165.2	37.47 %		
4	164.0	39.93 %		

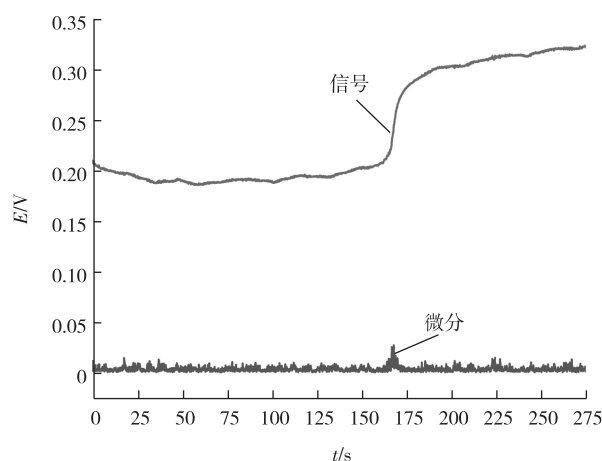


图 7 波尔多液中 Cu^{2+} 含量测定的 $E-t$ 曲线

Fig. 7 $E-t$ curve of Cu^{2+} content determination in Bordeaux liquo

4 结束语

本研究对传统的间接碘量法进行改进,设计了电解生成碘单质返滴定法测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和常用果蔬保

护性杀菌剂波尔多液样品中 Cu^{2+} 含量的数字化实验。区别于传统的碘量法,本研究所构建的基于库伦滴定的数字化实验体系对于滴定终点的判断不依赖于肉眼观察到的现象,而是采用一次微分绝对值法由仪器自动判定滴定终点。 I_2 一经电解生成立即与样品反应,没有碘标准溶液不稳定的问题,也无需配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液并标定它的浓度。该实验体系简化了实验步骤,提高了实验效率,减少了滴定的误差,实现对 Cu^{2+} 含量的简单、快速和准确测定。同时,在实验过程中通过对 $E-t$ 曲线变化趋势及宏观的实验现象的分析,有助于学习者能够从宏观和微观的视角分析和解决问题,有利于提高他们的化学实验水平和化学学科核心素养。

参考文献:

- [1] 侯超,张益萍,胡守江. 两种测定食品添加剂硫酸铜主含量的方法比较研究[J]. 轻工标准与质量,2022(1):68-70.
HOU C,ZHANG Y P,HU S J. Comparative study of two methods for determining the main content of food additive copper sulfate[J]. Standard & Quality of Light Industry,2022(1):68-70.
- [2] 卜元卿,石利利,单正军. 波尔多液在苹果和土壤中残留动态及环境风险评价[J]. 农业环境科学学报,2013,32(5):972-978.
BU Y Q,SHI L L,SHAN Z J. Residue dynamic and environmental risk assessment of Bordeaux mixture in apple and soil[J]. Journal of Agro-Environment Science,2013,32(5):972-978.
- [3] 李茂国,方宾. 间接碘量法误差问题讨论[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版),1998,21(3):77-79.
LI M G,FANG B. The study on the error of iodometry[J]. Journal of Anhui Normal University (Natural Science),1998,21(3):77-79.
- [4] 张明晓,许晶,彭庆蓉. 分析科学[M]. 重庆:西南师范大学出版社,2021.
ZHANG M X,XU J,PENG Q R. Analytical science[M]. Chongqing:Southwest Normal University Press,2021.
- [5] 党雪平,贾莉,万小婷,等. 库伦滴定法实验教学绿色化的改进与实践[J]. 实验室研究与探索,2015,34(6):173-175.
DANG X P,JIA L,WAN X T,et al. Practice and improvement of greening for coulometric titration experiment teaching[J]. Reserch and Exploration in Laboratory,2015,34(6):173-175.
- [6] 王征帆. 在线电生碘量法测定安乃近含量[J]. 应用化工,2011,40(8):1472-1474.
WANG Z F. Determination of analginum by constant-current coulometry[J]. Applied Chemical Industry,2011,40(8):1472-1474.
- [7] 王琦,吴俊森. 库伦滴定法测定水果、蔬菜中 Vc 含量的研究[J]. 山东师范大学学报(自然科学版),2005,20(2):54-56.
WANG Q,WU J S. A method for the determination of vitamin C in fruits and vegetables by coulometric titration[J]. Journal of Shandong Normal University (Natural Science),2005,20(2):54-56.
- [8] 王晶,郑长龙,徐洁,等. 手持技术促进学生化学变化和化学实验观念转变的实证研究[J]. 化学教育,2011,32(3):16-18.
WANG J,ZHENG C L,XU J,et al. An empirical study on the effect of handheld technology on students' chemical change and chemical experiment concept change[J]. Chinese Journal of Chemical Education,2011,32(3):16-18.
- [9] 林建芬,盛晓婧,钱扬义. 化学“四重表征”教学模式的理论建构与实践研究:从15年数字化手持技术实验研究的回顾谈起[J]. 化学教育,2015,36(7):1-6.
LIN J F,SHENG X J,QIAN Y Y. Theoretical construction and practical research of chemistry “four-fold representation” teaching mode:the review of 15 years of digital handheld technology experimental research[J]. Chinese Journal of Chemical Education,2015,36(7):1-6.
- [10] 陈秋伶,钱扬义,麦裕华,等. 利用手持技术数字化实验促进学生原电池概念认知 Zn-Cu-稀硫酸原电池与 Zn 和稀硫酸反应的比较[J]. 化学教育(中英文),2020,41(1):67-73.
CHEN Q L,QIAN Y Y,MAI Y H,et al. Promote students' conceptual recognition of primary battery by hand-held digital experiment:comparison of reaction between zinc-copper-dilute sulfuric acid battery and reaction of zinc and dilute sulfuric acid [J]. Chinese Journal of Chemical Education,2020,41(1):67-73.
- [11] 苏华虹,张道年,叶承军,等. 利用手持技术和分子模型发展化学学科核心素养:以“分子间作用力”教学为例[J]. 化学教学,2019(11):49-56.
SU H H,ZHANG D N,YE C J,et al. Developing core literacy of chemistry subject utilizing hand-holding technique and molecular models[J]. Education in Chemistry,2019(11):49-56.
- [12] 李绮琳,钱扬义,张惠敏,等. 利用手持技术数字化实验促进学生对配合物概念的学习:以铜氨配合物的形成和破坏过程为例[J]. 化学教育(中英文),2020,41(1):79-88.

- LI Q L, QIAN Y Y, ZHANG H M, et al. Promote students' learning of complexes by hand-held technology digital experiment: formation and destruction of copper-ammonia complexes[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2020, 41(1): 79-88.
- [13] 唐文秀, 钱扬义, 陈雪飞, 等. 利用手持技术探究浓度对化学平衡的影响[J]. 化学教育(中英文), 2018, 39(17): 68-70.
- TANG W X, QIAN Y Y, CHEN X F, et al. Inquiring on effect of concentration on chemical equilibrium by hand-held techniques [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2018, 39(17): 68-70.
- [14] 高妙添. 运用数字化手持技术改进“测量化学反应速率”实验的教学实践[J]. 化学教育, 2015, 36(2): 49-55.
- GAO M T. Using handheld digital technology to improve experiment of measuring chemical reaction rate[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2015, 36(2): 49-55.
- [15] 唐芳艳, 张玉彬. 手持技术在“影响化学反应速率因素”实验中的应用[J]. 中学化学教学参考, 2016(3): 59-61.
- TANG Y M, ZHANG Y B. Application of hand-held technique in the experiment of “factors affecting the rate of chemical reaction”[J]. Teaching Reference of Middle School Chemistry, 2016(3): 59-61.
- [16] 邓峰, 钱扬义, 林耿勉. 手持技术在酸碱滴定中的应用研究[J]. 教学仪器与实验, 2007(1): 12-14.
- DENG F, QIAN Y Y, LIN G M. Application of hand-held technology in acid-base titration[J]. Educational Equipment and Experiment, 2007(1): 12-14.
- [17] 温美凤, 钱扬义. 硫酸亚铁及氯化铁与硫酸亚铁混合溶液与氢氧化钠溶液反应的沉淀 pH 曲线的测定及分析[J]. 化学教育(中英文), 2018, 39(3): 69-75.
- WEN M F, QIAN Y Y. Determination and analysis of precipitation on pH curve of ferrous sulfate, mixed solution of ferric chloride and ferrous sulfate reacting with sodium hydroxide[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2018, 39(3): 69-75.
- [18] 温美凤, 钱扬义. 应用手持技术测定氯化铁溶液与氢氧化钠溶液反应的 pH 曲线[J]. 化学教育(中英文), 2017, 38(17): 50-56.
- WEN M F, QIAN Y Y. Determining pH curve of ferric chloride reacting with sodium hydroxide based on hand-held technology [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2017, 38(17): 50-56.
- [19] 倪霞. 运用手持技术测定果蔬中维生素 C 含量的研究性学习[J]. 教育与装备研究, 2019, 35(7): 77-79.
- NI X. Research study on the determination of vitamin C content in fruits and vegetables by hand-held technique[J]. Education and Equipment Research, 2019, 35(7): 77-79.
- [20] 杜钦芝, 温霞, 熊小庆, 等. 电解生成亚铁离子返滴定法测定消毒液中过氧化氢含量的数字化实验[J]. 化学教育(中英文), 2022, 43(11): 111-117.
- DU Q Z, WEN X, XIONG X Q, et al. Digital experiment on determination of hydrogen peroxide concentration in disinfectant by back titration using ferrous ion produced by electrolysis[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2022, 43(11): 111-117.

(责任编辑 方 兴)