

實驗七、氧化還原滴定

一、目的：複習氧化還原滴定中有關維生素 C 滴定，並討論廢水中化學需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 之分析方法。

二、實驗原理：

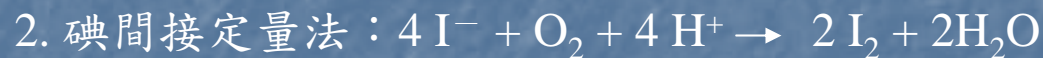
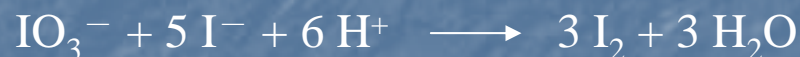
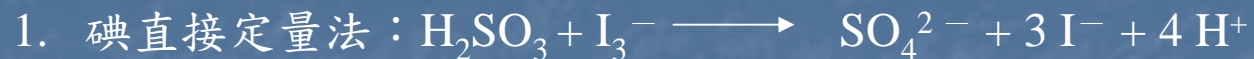
氧化 - 還原反應：牽涉電子轉移。

氧化劑對電子有很強的親和力，還原劑需容易放出電子，常用的標準試液如下：

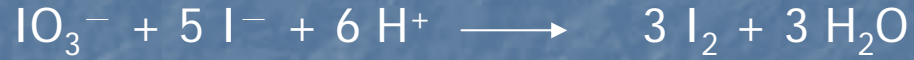
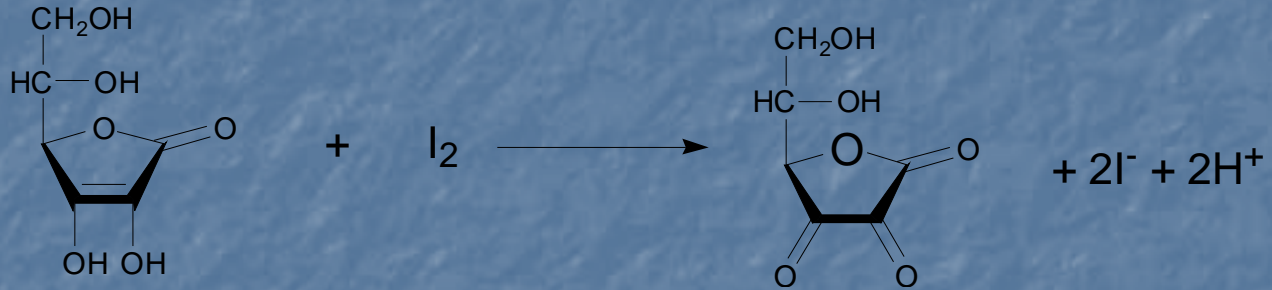
1. 氧化劑 (自身還原反應)： KMnO_4 、 KBrO_4 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、
 KIO_3 、 I_2

2. 還原劑 (自身氧化反應)： $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 FeSO_4 、
 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Ag 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2AsO_3 、 SnCl_2

碘滴定法：碘是一弱氧化劑，碘可用以定量某還原劑與氧化劑之量。



維生素 C 滴定



COD

- 化學需氧量(Chemical Oxygen Demand,簡稱COD)是以化學方法測量水樣中需要被氧化的還原性物質的量。水樣在一定條件下，以氧化1升水樣中還原性物質所消耗的氧化劑的量為指標，折算成每升水樣品全部被氧化後，需要的氧的毫克數，以mg/L表示。它反映了水中受還原性物質污染的程度。該指標也作為有機物相對含量的綜合指標之一。
- 一般測量化學需氧量所用的氧化劑有高錳酸鉀或重鉻酸鉀，使用不同的氧化劑得出的數值也不同，因此需要註明檢測方法，為了統一具有可比性，各國都有一定的監測標準。
- 酸化之水樣加入過量之重鉻酸鉀溶液迴流煮沸，剩餘之重鉻酸鉀，以硫酸亞鐵銨溶液滴定；由消耗之重鉻酸鉀量，即可求得水樣中中化學需氧量，以表示水樣中可被氧化有機物之含量。
- (一) 不同來源的水樣其基質各不相同。若待分析水樣中所含有機質濃度太高時，可能在樣品消化時因密閉試管中壓力過大而爆裂，因而造成實驗室與人員安全的危害。因此使用本方法時，分析人員須先瞭解水樣基質並判斷本法的適用性，以免造成傷害。
- (二) 吡啶(pyridine)及其同類化合物因無法被氧化，將導致水樣COD值偏低的測定結果。

- (三) 揮發性之直鏈脂肪族化合物不易被氧化，可藉加入**硫酸銀** (Ag_2SO_4) 試劑作為催化劑促進其反應。但須注意，所加入之硫酸銀試劑會與鹵素形成不易氧化之沉澱的問題。

- (四) 鹵離子 (X^-) 之干擾可藉由**硫酸汞**的加入，使其生成錯鹽形式而予以排除。通常於 5 mL 水樣中加入 0.1 g 硫酸汞。若已知水樣中不含鹵離子時，可以不加硫酸汞試劑；惟當鹵離子濃度大於 2,000 mg/L 時，本方法即不適用。

- (五) 亞硝酸鹽產生之干擾，可依每 1 mg 亞硝酸鹽加入 10 mg **胺基磺酸**的原則予以排除。注意：空白水樣中亦需加入相同量的胺基磺酸。

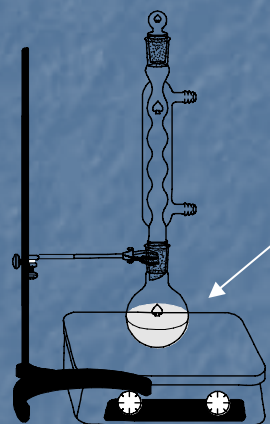
- (六) 無機鹽類如六價鉻離子、亞鐵離子、亞錳離子及硫化物等亦會形成干擾。因此，若已知水樣中含有以上之干擾物質時，須事先分別予以定量，並作 COD 值的校正。

- (七) 廢棄物中的氨氮或由含氮有機物質中釋放出的氨氮，在含高濃度之氯離子時，會被氧化而造成干擾，可加入硝化抑制劑 (TCMP)。

- 計算：

$$\text{COD} = \frac{C (a-b) \times 8000}{\text{mL 水樣}}$$

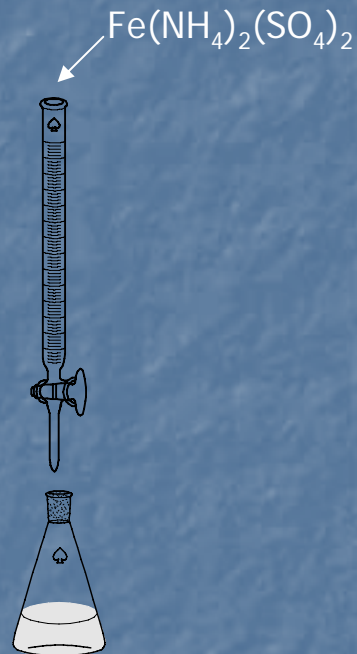
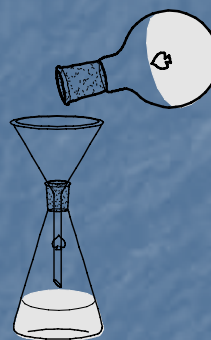
- 此處：COD=從重鉻酸鹽而來之化學需氧量；a=用於空白之 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 之mL；
b=用於水樣 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 之 mL；c= $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 之規定濃度； $1/4 \text{O}_2$ 莫爾質量
以 mg/L 為單位的換算。



- 1. 水樣品
- 2. 硫酸汞、沸石
- 3. 硫酸銀
- 4. 重鉻酸鉀溶液

迴流 2 hrs

150°C



Ferrouin指示劑

實驗報告22 維生素C之化學性質

■ 數據和計算

KIO₃ 溶液的體積莫耳濃度：0.025 M

數據	一測量	二測量	三測量
藥片重	0.1007 g	0.1009 g	0.1008 g
使用之KIO ₃ 溶液體積	0.742 mL	0.78 mL	0.70 mL

計算每個藥片中維生素C的質量【莫耳分子量為176.12 g/mL】，並由方程式(1)與方程式(2)，來討論此反應的化學計量，假如你取藥片溶於 100 mL 的水中再取 10 mL 來滴定，需將你的滴定結果乘以十倍，即可獲得原始樣品中維生素C的含量，並舉一例計算於下。



$$\text{IO}_3^- = 0.025 \times 0.742 \times 10^{-3} \text{ mole I}_2$$

$$= 3 \times 0.025 \times 0.742 \times 10^{-3}$$

$$= 5.57 \times 10^{-5} \text{ mole}$$

維他命C： $\text{I}_2 = 1:1$ ，原樣品維他命C = $10 \times 5.57 \times 10^{-5} = 5.57 \times 10^{-4} \text{ mole}$

維他命C重： $5.57 \times 10^{-4} \times 176.12 = 0.0981 \text{ g} = 98.1 \text{ mg}$

數據	測量一	測量二	測量三
抗壞血酸重	98.1 mg	103.0 mg	92.5 mg
		平均值	97.9 mg

取消化管



加入重鉻酸鉀消化試劑
(3 mL)



加入硫酸試劑 (7 mL)



冷卻



加入水樣 (5 mL)



加蓋、混合



150°C 加熱 2 小時



取出、冷卻



移入三角瓶中



加入磁石及指示劑 (3 滴)



以 FAS 滴定



計算 COD 值