

通过拓展大学化学实验培养学生探索创新能力 ——以“硫酸铜中铜含量测定(碘量法)”为例

孙瑞卿*, 许紫婷, 魏巧华*

福州大学化学学院, 福州 350116

摘要: 在大学化学实验“硫酸铜中铜含量测定(碘量法)”过程中, 探索加入 KSCN 时机及不加入 KSCN 对滴定测试结果的影响, 并且采用不同浓度的硫酸铜溶液进行验证。实验结果显示, 碘量法测定铜含量过程中, 临近滴定终点加入 KSCN、滴定到浅黄色时加入淀粉之后加入 KSCN, 两者测试结果基本一致; 但在加入 KI 之后加入 KSCN、不加入 KSCN, 铜含量测定结果明显偏低。该研究可应用于本科实验教学, 按不同实验条件将学生分组, 在分别实验基础上, 引导学生对各组实验结果进行对比、分析及讨论, 从而培养学生探索创新意识, 有效改进“唯书本”的教学方法。

关键词: 铜含量测定; 碘量法; KSCN; 创新能力培养

中图分类号: G64; O6

Developing Students' Exploration and Innovation Ability through Expanding University Chemistry Laboratory: Taking “Determination of Copper Content in Copper Sulfate (Iodometry)” as an Example

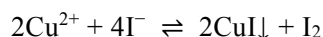
Ruiqing Sun *, Ziting Xu, Qiaohua Wei *

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China.

Abstract: In one of the experiments of university chemistry laboratory, which is “determination of copper content in copper sulfate (iodometry)”, the effect of adding KSCN and the time of adding it were explored at different concentrations of copper sulfate. Results showed that the content of copper was not affected when KSCN was added near the end point or after the introduction of starch, while the content of copper was significantly lower when KSCN was not added or added after KI. This research can be applied in the undergraduate laboratory teaching activity. Under these circumstances, students are divided into different groups according to experimental conditions. Students are guided to compare, analyze and discuss the experimental results. In such a way, students' exploration and innovation spirits are inspired and the teaching effect is improved compared with the traditional book-oriented teaching method.

Key Words: Determination of copper content; Iodometry; KSCN; Cultivation of innovative ability

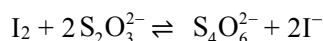
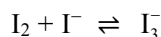
化学实验教学是培养学生实践、科学思维方式、创新意识与能力的重要手段^[1]。碘量法是基于 I₂ 的氧化性和 I⁻ 的还原性进行测定的方法, 其基本反应式是:



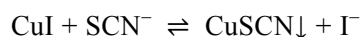
收稿: 2019-09-16; 录用: 2019-10-23; 网络发表: 2019-11-07

*通讯作者, Email: 1031598981@qq.com; qhw76@fzu.edu.cn

基金资助: 2018 年福建省本科高校重大教育教学改革研究项目(FBJG20180053); 福州大学第 10 批高等教育教学改革工程项目(50010852); 2018 和 2019 年福州大学一流本科教学改革建设项目(FDJG20190037)



一般大学化学实验教材指出^[2-5], 由于 CuI 沉淀强烈地吸附 I_3^- , 会使测定结果偏低, 解决办法是加入 KSCN, 使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN 沉淀, 即:



并且, KSCN 只能在接近终点时加入, 否则因为 I_2 的量较多, 会明显地被 KSCN 还原而使结果偏低。但在实际的教学过程中发现, 学生对“接近终点”的时机理解以及 KSCN 对测定结果的影响程度等都存在较大的困惑。本文以大学化学实验“硫酸铜中铜含量测定(碘量法)”为例, 通过实验扩展, 探讨加入 KSCN 的必要性以及加入时机对铜含量测定结果的影响, 并用不同浓度硫酸铜溶液进行验证。在本科实验教学中, 可根据不同实验条件, 将学生进行分组实验, 引导学生对各组实验结果进行对比、分析及讨论, 从而避免学生“照本宣科”“照方抓药”。通过重新设计实验方案来拓展学生的思维空间, 培养学生的创新意识、探索精神^[6], 提高学生分析和解决问题的能力。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电子天平(德国赛多利斯, BSA124S, $\pm 0.0001\text{g}$), 容量瓶(北京欣维尔, 250.00 mL), 滴定管(北京欣维尔, 50.00 mL), 移液管(北京欣维尔, 25.00 mL)。

硫代硫酸钠, 无水碳酸钠, 重铬酸钾, 碘化钾, 硫氰酸钾, 盐酸, 硫酸铜, 可溶性淀粉等试剂都是分析纯级, 购于国药集团。配制的 KI 溶液(10%和 20%)、KSCN 溶液(10%)、淀粉溶液(1%)浓度均用质量分数表示。

1.2 硫代硫酸钠溶液配制及浓度的标定

为准确标定硫代硫酸钠溶液浓度, 每种浓度平行测定三次。根据浓度要求称取相应的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 500 mL 烧杯中, 加入新制备的去离子水, 再加入少量无水 Na_2CO_3 , 待完全溶解后, 贮于棕色瓶中, 在暗处放置 10 天后标定。准确称取已烘干的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加入水中使之溶解, 定容至 250 mL, 后移取 25.00 mL 于锥形瓶中, 再加入相应量的 KI 溶液和 HCl 溶液, 混匀后用表面皿盖好, 放在暗处 5 min。用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定到呈浅黄绿色, 加入淀粉溶液继续滴定至蓝色变绿色, 即为终点。根据 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量及消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液体积, 计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度, 结果见表 1。

表 1 硫代硫酸钠溶液浓度标定计算表

$c_{\text{CuSO}_4}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	次数	$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}/\text{g}$	$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}/\text{mL}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/\text{mL}$	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^*$	RAD/%
0.025	1	0.3422	25	25.78	0.02707	0.02707	0.07%
	2		25	25.8	0.02705		
	3		25	25.75	0.0271		
0.05	1	0.6133	25	23.72	0.05273	0.05276	0.04%
	2		25	23.7	0.05278		
	3		25	23.7	0.05278		
0.1	1	1.1805	25	23.5	0.1024	0.1024	0.00%
	2		25	23.5	0.1024		
	3		25	23.5	0.1024		

*处为平均值; RAD 为相对平均偏差(Relative Average Deviation)

1.3 硫酸铜中铜含量的测定

1.3.1 临近终点时加入 KSCN

用移液管移取相应浓度的 CuSO_4 溶液(已用稀硫酸调至 $\text{pH}=3-4$) 25.00 mL, 加入 KI 溶液^[7], 用相应已标定浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至呈浅黄色, 加入 1%淀粉溶液 1 mL, 摇匀呈蓝色, 继续滴定到呈浅蓝色, 加入 10% KSCN 溶液, 摇匀后蓝色转深, 再继续滴定到蓝色恰好消失, 终点呈米色, 见图 1。实验测定结果见表 2。

为验证终点的准确性, 从另一支装相应浓度的 CuSO_4 溶液的滴定管滴下半滴, 米色浊液又变灰蓝, 再滴半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 蓝色褪去, 变成米色。

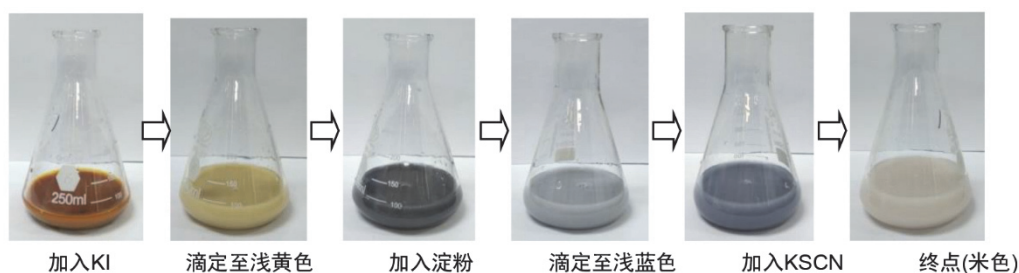


图 1 临近终点时加入 KSCN 滴定过程颜色变化

电子版为彩图

表 2 硫酸铜中铜含量测定计算表(临近终点加入 KSCN)

$c_{\text{CuSO}_4} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	次数	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^*$	$V_{\text{KI}} / \text{mL}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / \text{mL}^{**}$	$V_{\text{KSCN}} / \text{mL}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / \text{mL}$	$\rho_{\text{Cu}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{Cu}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^*$	RAD/%
0.025	1	0.02707	4	19.50	2.5	22.75	1.565	1.568	0.10
	2	0.02707	4	20.00	2.5	22.80	1.569		
	3	0.02707	4	19.80	2.5	22.80	1.569		
0.05	1	0.05276	8	22.50	5	23.88	3.203	3.200	0.06
	2	0.05276	8	22.00	5	23.85	3.199		
	3	0.05276	8	22.60	5	23.85	3.199		
0.1	1	0.1024	8	19.00	10	20.25	5.271	5.268	0.07
	2	0.1024	8	19.00	10	20.25	5.271		
	3	0.1024	8	19.00	10	20.22	5.263		

0.025 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 加入 KI 溶液浓度为 10%; 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 加入 KI 溶液浓度为 20%

*处为平均值, RAD 为相对平均偏差(Relative Average Deviation); **滴定至浅黄色(加入淀粉)时消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积

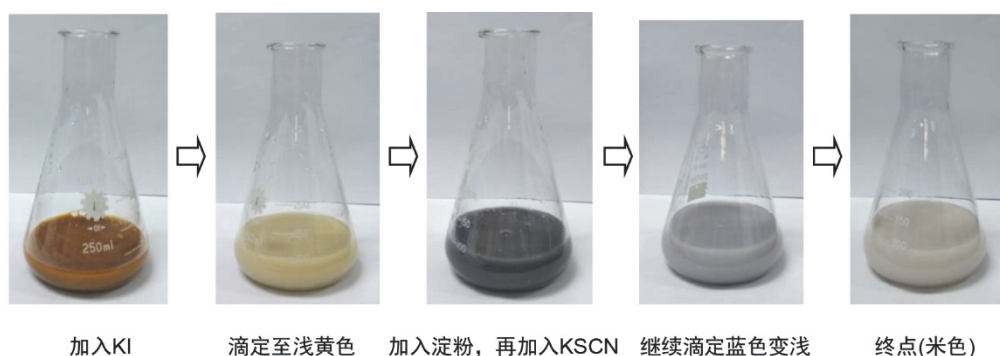
1.3.2 KSCN 在淀粉之后加入

用移液管移取 25.00 mL 相应浓度的 CuSO_4 溶液, 加入 KI 溶液, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色, 加入 1%淀粉溶液 1 mL, 摇匀, 再加入 10% KSCN 摇匀。继续用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 随着滴定的进行, 颜色由深蓝色转浅蓝、灰蓝, 逐渐变浅, 直到蓝色恰好消失, 终点呈米色, 见图 2。实验测定结果见表 3。

为验证终点的准确性, 从另一支装有相应浓度的 CuSO_4 溶液的滴定管滴下半滴, 米色浊液又变成浅蓝, 再滴加半滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 蓝色褪去, 变成米色。

1.3.3 KSCN 在 KI 之后加入

用移液管移取 25.00 mL 相应浓度的 CuSO_4 溶液, 加入 KI 溶液, 之后再加入 10% KSCN, 摇匀。用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄棕色, 加入 1%淀粉溶液 1 mL, 摇匀。随着滴定的进行, 颜色由深



加入KI 滴定至浅黄色 加入淀粉, 再加入KSCN 继续滴定蓝色变浅 终点(米色)

图 2 KSCN 在淀粉之后加入滴定过程颜色变化

电子版为彩图

表 3 硫酸铜铜含量测定计算表(KSCN 在淀粉之后加入)

$c_{\text{CuSO}_4} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	次数	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^*$	$V_{\text{KI}} / \text{mL}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / \text{mL}^{**}$	$V_{\text{KSCN}} / \text{mL}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / \text{mL}$	$\rho_{\text{Cu}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{Cu}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^*$	RAD/%
0.025	1	0.02707	4	20.00	2.5	22.80	1.569	1.568	0.10
	2	0.02707	4	20.00	2.5	22.80	1.569		
	3	0.02707	4	20.00	2.5	22.75	1.565		
0.05	1	0.05276	8	22.50	5	23.85	3.199	3.196	0.06
	2	0.05276	8	22.50	5	23.82	3.195		
	3	0.05276	8	22.50	5	23.82	3.195		
0.1	1	0.1024	8	19.00	10	20.20	5.258	5.267	0.11
	2	0.1024	8	19.00	10	20.25	5.271		
	3	0.1024	8	19.00	10	20.25	5.271		

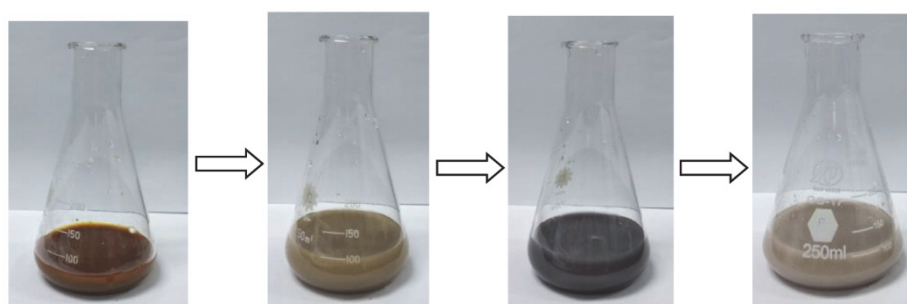
0.025 mol·L⁻¹ 和 0.05 mol·L⁻¹ CuSO₄ 加入 KI 溶液浓度为 10%, 0.1 mol·L⁻¹ CuSO₄ 加入 KI 溶液浓度为 20%

*处为平均值, RAD 为相对平均偏差(Relative Average Deviation)

**滴定至浅黄色(加入淀粉)时消耗的 Na₂S₂O₃ 体积

蓝转浅蓝、蓝灰, 直到蓝色褪去, 终点呈浅咖啡色, 见图 3。实验测定结果见表 4。

为验证终点的准确性, 从另一支装有 CuSO₄ 溶液的滴定管滴下半滴, 浅咖啡色浊液又变成浅蓝, 再滴加半滴 Na₂S₂O₃ 溶液, 蓝色褪去, 变成浅咖啡色。



先加入KI之后再加入KSCN 滴定至浅黄棕色 加入淀粉 终点(浅咖啡色)

图 3 KSCN 在 KI 之后加入滴定过程颜色变化

电子版为彩图

表 4 硫酸铜含量测定计算表(KSCN 在 KI 之后加入)

$c_{\text{CuSO}_4} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	次数	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^*$	$V_{\text{KI}} / \text{mL}$	$V_{\text{KSCN}} / \text{mL}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / \text{mL}$	$\rho_{\text{Cu}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{Cu}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^*$	RAD/%
0.025	1	0.02707	4	2.5	22.70	1.562	1.561	0.06%
	2	0.02707	4	2.5	22.67	1.560		
	3	0.02707	4	2.5	22.70	1.562		
0.05	1	0.05276	8	5	23.70	3.179	3.183	0.08%
	2	0.05276	8	5	23.75	3.185		
	3	0.05276	8	5	23.75	3.185		
0.1	1	0.1024	8	10	20.20	5.258	5.258	0.00%
	2	0.1024	8	10	20.20	5.258		
	3	0.1024	8	10	20.20	5.258		

0.025 mol·L⁻¹ 和 0.05 mol·L⁻¹ CuSO₄ 加入 KI 溶液浓度为 10%，0.1 mol·L⁻¹ CuSO₄ 加入 KI 溶液浓度为 20%

*处为平均值，RAD 为相对平均偏差(Relative Average Deviation)

1.3.4 不加 KSCN

用移液管移取 25.00 mL 相应浓度的 CuSO₄ 溶液，加入 KI 溶液，用 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至浅黄色。加入 1% 淀粉溶液 1 mL，摇匀。随着滴定的进行，浊液由深蓝变浅蓝、灰蓝，再逐渐变浅，最后蓝色褪去，终点呈藕色(与前述加入 KSCN 的终点颜色相比，略显粉色)，见图 4。实验测定结果见表 5。

为了验证 KSCN 的作用，到终点后停留 10 min 仍为藕色，再加入 KSCN (10%) 5 mL 摇动，藕色浊液颜色略加深，呈灰蓝色，再滴一滴(0.05 mL) Na₂S₂O₃，溶液又变藕色。

2 实验结果分析

利用 0.025、0.05 和 0.1 mol·L⁻¹ 三种不同浓度的 CuSO₄，实验分别考查了加入 KSCN 的必要性以及加入时机(临近终点加入、滴定到浅黄色时在淀粉之后加入、在 KI 之后加入)对铜含量($\rho_{\text{Cu}^{2+}}$)测定结果的影响。以临近终点加入 KSCN 的测定结果为基准，计算其它三种情况下的偏差，结果见表 6。

从表 6 可以看出，滴定到浅黄色时在淀粉之后加入 KSCN，与在临近终点加入 KSCN 相比，测定 Cu²⁺ 含量的偏差很小(-0.13%~0.00%)，说明在淀粉之后加入 KSCN 对测定结果几乎没有影响。而且在加入淀粉之后直接加入 KSCN 可以简化和明确实验操作，实验终点也更容易判断。可以推断当滴定到浅黄色时，I₂ 的浓度已经较低，在淀粉之后加入 KSCN，此时应该能避免 KSCN 将 I₂ 还原，同时还可以使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN 沉淀，释放被吸附的极少量 I₂，因此对测定结果基本无影响。

在 KI 之后加入 KSCN，测定 Cu²⁺ 含量有较明显的负偏差(-0.53% ~ -0.19%)，且由于整个滴定过程浊液颜色偏深，终点突变不敏锐，较难判断滴定终点。过早加入 KSCN，生成的 CuSCN 也可能吸附 I₂，导致颜色偏深，测定结果偏低。

不加入 KSCN，测定 Cu²⁺ 含量有较明显的负偏差(-1.21% ~ -0.19%)，并且低浓度硫酸铜的测定结果偏差更大。此外，实验滴定到稳定的终点后另加入 KSCN，浊液颜色略加深，呈灰蓝色，说明被 CuI 吸附的碘得到释放，也验证了不加入 KSCN 会使测定结果偏低。

综上，在“硫酸铜中铜含量测定(碘量法)”实验中，与大学化学实验教材^[2-5]“临近终点”加入 KSCN 相比较，发现加入 KSCN 时机以及不加 KSCN 对 Cu²⁺ 含量的测定结果存在不同的影响。当滴定到浅黄色时，在淀粉之后加入 KSCN 对测定结果没有明显影响，但在 KI 之后加入 KSCN 或不加 KSCN，都会使测定结果偏低约 0.2%~1.2%。

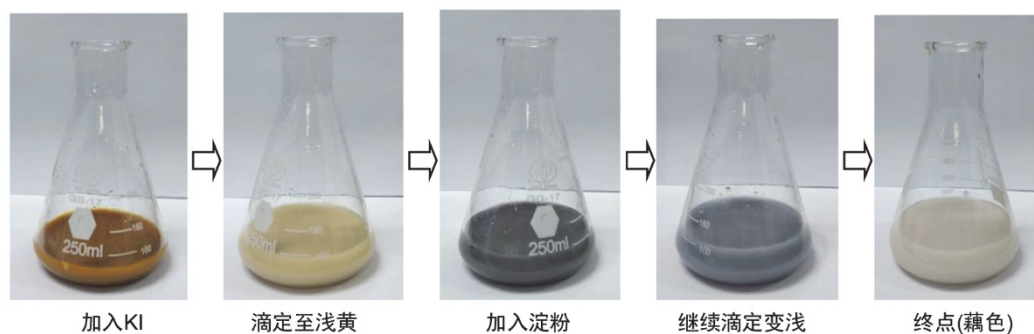


图 4 不加 KSCN 滴定过程颜色变化
电子版为彩图

表 5 硫酸铜铜含量测定计算表(不加 KSCN)

$c_{\text{CuSO}_4}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	次数	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^*$	V_{KI}/mL	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/\text{mL}^{**}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/\text{mL}$	$\rho_{\text{Cu}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{Cu}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^*$	RAD/%
0.025	1	0.02707	4	20.00	22.50	1.548	1.549	0.11
	2	0.02707	4	20.00	22.55	1.552		
	3	0.02707	4	20.00	22.50	1.548		
0.05	1	0.05276	8	22.50	23.75	3.185	3.187	0.10
	2	0.05276	8	22.50	23.80	3.192		
	3	0.05276	8	22.50	23.75	3.185		
0.1	1	0.1024	8	19.00	20.20	5.258	5.258	0.00
	2	0.1024	8	19.60	20.20	5.258		
	3	0.1024	8	19.00	20.20	5.258		

0.025 mol·L⁻¹ 和 0.05 mol·L⁻¹ CuSO₄ 加入 KI 溶液浓度为 10%，0.1 mol·L⁻¹ CuSO₄ 加入 KI 溶液浓度为 20%

*处为平均值，RAD 为相对平均偏差(Relative Average Deviation)

**滴定至浅黄色(加入淀粉)时消耗的 Na₂S₂O₃ 体积

表 6 $\rho_{\text{Cu}^{2+}}$ 含量测定平均值(g·L⁻¹)及偏差

$c_{\text{CuSO}_4}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{Cu}}(\text{I})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{Cu}}(\text{II})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RD/%	$\rho_{\text{Cu}}(\text{III})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RD/%	$\rho_{\text{Cu}}(\text{IV})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RD/%
0.025	1.568	1.568	0.00	1.561	-0.45	1.549	-1.21
0.05	3.200	3.196	-0.13	3.183	-0.53	3.187	-0.41
0.1	5.268	5.267	-0.02	5.258	-0.19	5.258	-0.19

$\rho_{\text{Cu}}(\text{I})$ 、 $\rho_{\text{Cu}}(\text{II})$ 、 $\rho_{\text{Cu}}(\text{III})$ 、 $\rho_{\text{Cu}}(\text{IV})$ 分别为 KSCN 临近终点加入(基准)、在淀粉之后加入、在 KI 之后加入和加入 KSCN 测得的铜含量，RD 相对偏差(Relative Deviation)

3 结语

通过“硫酸铜中铜含量测定(碘量法)”的拓展实验研究，探索了加入 KSCN 的时机及不加入 KSCN 对滴定测试结果的影响。该研究可应用于本科实验教学，通过重新设计实验方案，按不同实验条件将学生分组，在分组实验基础上，引导学生对各组实验结果进行对比、分析及讨论，既可以避免实验结果雷同，还能引导学生的探索兴趣，启发学生突破传统实验限制和固有思想束缚^[8,9]，大胆进行拓展尝试。需要注意的是，本实验对学生的观察、操作及数据讨论等能力要求较高，比较适合在化学专业的学生中开展；每组学生均要做临近终点加入 KSCN 的实验，以便对比分析；同时，

由于学时限制, 建议采用浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液作为测定对象, 也与相关教材内容相吻合; 和其他对照实验相比, KSCN 在 KI 之后加入的实验过程浊液颜色偏深, 蓝色至浅咖啡色突变不够敏锐, 应仔细观察并准确判断滴定终点。

科学需要探索, 更需要通过实践去验证。对传统实验进行分析拓展, 培养学生探索创新意识, 可以有效改进“唯书本”式的传统教学方法, 有助于在掌握实验原理、基本操作和基本技能基础上, 培养学生独立思考能力和发现问题、提出问题、分析问题及解决问题能力, 使之成为创新型社会发展需要的人才。

参 考 文 献

- [1] 孔璇凤, 奚忠华, 余晓冬. 大学化学, **2019**, *34* (1), 7.
- [2] 高绍康, 陈建中. 大学化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2012: 167-170.
- [3] 武汉大学. 分析化学实验(上册). 第 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 142-146.
- [4] 李克安. 分析化学教程. 北京: 北京大学出版社, 2005: 152-155.
- [5] 高绍康, 陈建中. 大学基础化学实验. 福州: 福建科学技术出版社, 2006: 464-465.
- [6] 韩迎春, 赵丽华, 龚时琼. 实验室科学, **2018**, *21* (4), 116.
- [7] 高学峰, 张士任, 郭莹. 冶金分析, **2002**, *22* (4), 51.
- [8] 任艳平, 董志强, 阮婵姿. 大学化学, **2015**, *30* (2), 22.
- [9] 任艳平, 吕银云, 董志强. 大学化学, **2018**, *33* (9), 55.