

间接重铬酸钾法测定过氧化氢的含量

安红钢 宗盈晓 吴冬青

(河西学院化学系, 甘肃 张掖 734000; 河西学院西部资源环境化学重点实验室, 甘肃 张掖 734000)

摘要: 本文在理论探讨和实验研究的基础上, 提出了间接重铬酸钾法测定过氧化氢含量的新方法, 并与高锰酸钾法、碘量法和铈量法进行了对比。实验结果表明, 该法原理严谨, 操作简便, 选择性好, 精密度高, 测定结果准确可靠。

关键词: 过氧化氢; 重铬酸钾法; 碘量法; 铈量法; 高锰酸钾法

中图分类号: O611.62

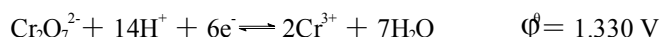
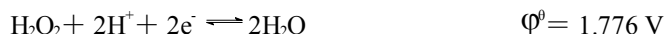
文献标识码: A

文章编号: 1672-0520(2008)05-0030-04

过氧化氢是一种重要的化学试剂与化工原料, 具有优良的氧化还原特性, 可作为氧化剂、漂白剂、脱氯剂、消毒剂、杀菌剂与聚合反应的引发剂等, 被广泛运用于科技、化工、医药、国防、农业、环保等领域中。过氧化氢微量测定普遍采用仪器分析, 主要有分光光度法^[1-3]、高效液相色谱法等^[4-6]。常量分析则普遍采用氧化还原滴定法, 主要有高锰酸钾法^[7-8]、碘量法^[9]和铈量法^[10-11]。文献^[9-12]分别对三种测定方法优点与缺陷给予了中肯的评价。我们在深入理论探讨和反复实验研究的基础之上, 提出了利用间接重铬酸钾法测定过氧化氢含量的新方法。该法既保留了高锰酸钾法试剂廉价易得, 操作简单和碘量法、铈量法结果准确可靠的优点, 又避免了碘量法和铈量法试剂昂贵操作复杂的缺陷, 而且提高了测定的精密性。

1 测定原理

在酸性介质中, 过氧化氢既有氧化性又有还原性, 重铬酸钾为强氧化剂, 而 Fe^{2+} 离子具有较强的还原性, 有关半反应及标准电极电位数据如下:



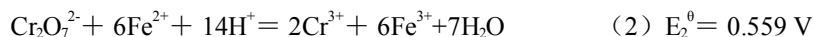
首先, 在硫酸-磷酸混酸介质中, 一定量的过氧化氢溶液和过量的 Fe^{2+} 离子标准溶液进行反应:



反应(1)的热力学平衡常数为: $K_1^\ominus = 8.97 \times 10^{33}$

理论和实验均表明, 反应(1)定量进行, 反应速度极快。

然后, 以二苯磺酸钠溶液为指示剂, 用重铬酸钾标准溶液滴定至溶液变为紫色即为终点:



反应(2)的热力学平衡常数为: $K_2^\ominus = 4.52 \times 10^{56}$

第二步是重铬酸钾法测定铁含量的经典范例。

2 实验部分

2.1 主要试剂

2.1.1 重铬酸钾标准溶液的配制:

准确称取于 150~160 °C 干燥 2h 的基准重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 5.8836g, 溶于少量无氧水, 在 1000mL 容量瓶

基金项目: 甘肃省教育厅科研项目 (0509-2), 河西学院西部资源环境化学重点实验室面上项目 (XZ0603)

收稿日期: 2008-03-03

作者简介: 安红钢 (1954—), 男, 甘肃省景泰县人, 教授, 研究方向为天然有机产物的开发利用。

中定容, 得浓度为 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾标准溶液.

2.1.2 Fe^{2+} 标准溶液的配制及标定:

称取 39.2g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 置于 400mL 烧杯中, 加无氧水 200mL, 加 30mL 浓硫酸, 使其溶解, 冷却后转入 1000mL 试剂瓶中, 再加 700mL 无氧水, 摇匀. 使用前在硫酸—磷酸混酸介质中, 以二苯胺磺酸钠作指示剂, 用 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾标准溶液标定, 得浓度为 $0.1022\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 标准溶液.

2.1.3 过氧化氢待测液的配制:

用量筒量取 5.5mL 30 % 左右的过氧化氢于试剂瓶中, 加无氧水稀释至 1000mL, 浓度待测.

2.1.4 其它试剂

$0.02104\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾标准溶液, 临使用前采用基准草酸钠标定而得.

0.2 % 二苯胺磺酸钠水溶液.

硫酸—磷酸混合酸: 150mL 浓 H_2SO_4 溶于 700mL 无氧水中冷却后, 加入 150mL 浓 H_3PO_4 混匀.

2.2 过氧化氢浓度测定

2.2.1 间接重铬酸钾法

用移液管准确移取 $50.00\text{mL}\text{Fe}^{2+}$ 标准溶液于 250mL 锥形瓶中, 加入 60mL 无氧水和 15mL 硫酸—磷酸混合酸, 摇匀. 再用移液管准确加入 25.00mL 过氧化氢待测液, 摇匀反应, 并用洗瓶冲洗锥形瓶壁, 确保过氧化氢与过量 Fe^{2+} 离子反应完全. 1min 后, 加入 5 滴 0.2 % 二苯胺磺酸钠指示剂, 立即用 $0.02000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾标准溶液滴定至溶液呈稳定紫色, 即达滴定终点, 记录体积读数.

过氧化氢的物质的量的浓度可由下式计算给出:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}} - 6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{2V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

2.2.2 国标高锰酸钾法

本文采用工业过氧化氢国标 GB1616-2003 法^[7]同时对同一过氧化氢样品进行浓度测定, 以作比较.

3 结果与讨论

3.1 试剂加入顺序对测定的影响

若以 H_2O_2 被测液、 H_2SO_4 — H_3PO_4 混酸、 Fe^{2+} 标准液顺序加入时, 由于在酸性介质中 H_2O_2 易发生 H^+ 离子催化分解反应(3)而产生误差:



当以 2.2.1 方案顺序加入试剂时, 虽然在混酸介质中 Fe^{2+} 可被溶氧和空气中的氧所氧化而引入误差, 但与 H_2O_2 的酸催化分解相比则程度很小, 并且随后加入的 H_2O_2 可立即与 Fe^{2+} 发生反应(1), 使得 H_2O_2 来不及分解就被 Fe^{2+} 迅速还原为 H_2O , 同时迅速降低了 Fe^{2+} 浓度和被氧氧化的可能性, 可使试剂加入顺序引入的测定误差减小到最低程度.

3.2 滴定介质

测定反应(1)和(2)必须在强酸性介质中才能快速定量进行. 加入 H_3PO_4 主要有两重作用: 一则可使滴定反应产物 Fe^{3+} 生成稳定的 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ 配离子, 降低了 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 电对的电极电位, 有利于反应(1)和(2)进行得更加彻底, 同时使化学计量点的电位突跃范围增大, 避免指示剂变色过早, 提高了滴定准确度; 二则由于 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ 配离子无色, 消除了 Fe^{3+} 的黄色, 有利于滴定终点的观察.

3.3 测定结果分析比较

3.3.1 过氧化氢浓度测定结果

对同一过氧化氢待测液, 分别用间接重铬酸钾法和高锰酸钾法进行 8 次平行测定, 结果见表 1.

3.3.2 误差分析

对表 1 测定数据进行统计处理分析^[13], 得到平均偏差 d、相对平均偏差 RMD、标准偏差 S、相对标准偏差

RSD 数值见表 2。各项指标表明, 本文法测定重现性很好, 精密度高于高锰酸钾法。

表 1 过氧化氢浓度测定结果

Table 1 the determination results of hydrogen peroxide content

测定方法	测定值 (n=8) (mol·L ⁻¹)				平均值 (mol·L ⁻¹)
间接重铬酸钾法	0.04789	0.04794	0.04803	0.04786	0.04795
	0.04791	0.04801	0.04796	0.04798	
国标高锰酸钾法	0.04848	0.04841	0.04833	0.04827	0.04836
	0.04829	0.04843	0.04839	0.04831	

表 2 过氧化氢浓度测定误差分析

Table 2 the error analysis of the determination of hydrogen peroxide content

测定方法	C 平均值 (mol·L ⁻¹)	d (mol·L ⁻¹)	RMD (%)	S (mol·L ⁻¹)	RSD (%)	C 置信区间 (P=99%、mol·L ⁻¹)
间接重铬酸钾法	0.04795	0.00005	0.095	0.000059	0.123	0.04795 ± 0.00007
国标高锰酸钾法	0.04836	0.00006	0.135	0.000076	0.158	0.04836 ± 0.00009

3.3.3 置信度分析

因为测定次数 $n = 8$, 所以自由度 $f = n - 1 = 7$, 选取置信度 $P = 99\%$, 即 $\alpha = 0.01$, 此时 $t_{0.01,7} = 3.50$, 根据以下公式即可得到测定结果的置信区间。见表 2。

$$C = C_{\text{平均}} \pm t_{\alpha, f} \times \frac{S}{\sqrt{n}}$$

3.3.4 与文献研究结果对比

为便于对比, 将文献^[9-11]采用不同方法的测定结果与 RSD 数据列于表 3。并将本文和同一文献中过氧化氢的较高测定结果相对于较低测定结果的相对偏差 Er 算出列于表 3。

表 3 四种方法的结果对照

Table 3 the comparison of the results in four methods

测定方法	高锰酸钾法	间接重铬酸钾法	铈量法	碘量法	Er (%)
本文	H ₂ O ₂ 浓度 (mol·L ⁻¹)	0.04836	0.04795	—	0.86
	RSD (%)	0.158	0.123	—	
文献 I ^[9]	H ₂ O ₂ 浓度 (mol·L ⁻¹)	9.476	—	9.385	0.97
	RSD (%)	0.280	—	0.270	
文献 II ^[10]	H ₂ O ₂ 浓度 (mol·L ⁻¹)	—	—	10.557	0.49
	RSD (%)	—	—	0.138	
文献 III ^[11]	H ₂ O ₂ 浓度 (mol·L ⁻¹)	8.8346	—	8.7783	0.64
	RSD (%)	0.190	—	0.140	

笔者未对碘量法和铈量法同时进行实验对比, 各文献分析结果也不宜直接比较。但各文献数据具有明显的规律性。表中 RSD 数据表明, 四种测定过氧化氢的方法均具有较高的精密度, 均可作为有效的测定过氧化氢的方法, 其中本文法和铈量法精密度相对更高。由相对偏差数据可知, 高锰酸钾法测定结果相对最高, 碘量法测定结果相对最低, 间接重铬酸钾法和铈量法测定结果相对居中。分析其原因主要为: 高锰酸钾的氧化能力极强, 溶液本身稳定性差, 与过氧化氢的反应很复杂^[14], 副反应多且能与过氧化氢中加入的稳定剂如 EDTA、三乙醇胺、多乙撑多胺等有机物反应, 导致结果明显偏高^[9]; 而在碘量法测定过程中, 生成的单质碘

易挥发损失可导致结果略为偏低。实验结果表明间接重铬酸钾法和铈量法测定结果更位准确可靠。

另外, 从所用试剂和测定操作过程来看, 高锰酸钾法试剂廉价易得, 操作简便, 但溶液不稳定, 需现用现配现标定, 不宜保存; 碘量法试剂昂贵, 操作麻烦, 测定过程较长; 铈量法虽然操作简单但试剂昂贵; 而本文方法, 所需试剂廉价易得, 亚铁离子溶液可用硫酸亚铁铵, 也可用硫酸亚铁, 重铬酸钾容易提纯为基准试剂, 可直接配制标准溶液, 宜长期保存, 浓度不变, 操作简便, 对工业生产过程中的质量监控分析尤为快捷适用。

4 结论

测定过氧化氢含量的间接重铬酸钾法属本文首次提出, 尚未见文献报道。该法具有以下特点: 原理严谨, 操作简便, 具有很高的精密度和准确度; 试剂廉价易得; 选择性较高, 不受过氧化氢中稳定剂的干扰。缺点: 测定废液含 Cr(III)、Cr(VI) 化合物, 可给环境造成污染。综上所述, 间接重铬酸钾法是一种较为理想可靠的测定过氧化氢含量的新方法。

参考文献:

- [1] 沈友, 柴素芬. 碘-四氯化碳萃取光度法间接测定食品中的痕量过氧化氢 [J]. 光谱实验室, 2003, 20 (4): 636~638.
- [2] 曹高娃, 贺锋嘎, 等. 中性红褪色光度法测定蒙药铜灰体系中产生的过氧化氢含量 [J]. 光谱实验室, 2001, 18 (5): 630~632.
- [3] 李天剑, 沈含照, 等. 隐性亮绿作为过氧化物酶催化测定过氧化氢底物的研究 [J]. 分析化学, 1998, 26 (8): 1001~1003.
- [4] Zhihong Liu. Highly sensitive spectrofluorimetric determination of hydrogen peroxide with β -cyclodextrin-hemin as catalyst, [J]. Analyst, 1999, 124: 173~176.
- [5] Zhong-Xian Guo. Study and analytical application of bromopyrogallol red as a hydrogen donor substrate for peroxidase, [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 379: 63~68.
- [6] 胡俊明, 石文鹏. 高效液相色谱法测定化妆品中过氧化氢的方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13 (5): 593~596.
- [7] GB 1616-2003. 工业过氧化氢. 中华人民共和国国家标准 [S].
- [8] [美] IM 科尔索夫, 等. 定量化学分析 (中册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987: 1127.
- [9] 潘永军, 谢洪泉, 等. 碘量滴定法测定过氧化氢溶液浓度的改进 [J]. 理化检验-化学分册, 2003, 39 (7): 404~405.
- [10] 古映莹, 李丹. 碘量法和铈量法测定过氧化氢的研究 [J]. 湖南理工学院学报, 2005, 18 (3): 55~58.
- [11] 王瑞斌. 过氧化氢含量准确测定方法的研究 [J]. 化学工程师, 2005 (12): 62~64.
- [12] 朱玲. 工业过氧化氢含量测试方法的探讨 [J]. 安徽化工, 2002, 120 (6): 45~46.
- [13] 李龙泉, 朱玉瑞, 等. 定量分析化学 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005: 22~56.
- [14] 张文伟, 孙联杰. 对高锰酸钾测定双氧水含量的分析方法和改进 [J]. 辽宁师范大学学报, 1997, 20 (3): 262~264.

Indirectly Determination of Hydrogen Peroxide Content by Using Potassium Dichromate

An Hong-gang, Zong Ying-xiao, Wu Dong-qing

(Key Laboratory of Resources and Environment Chemistry of West China, Department of Chemistry, Hexi University, Zhangye, Gansu 734000)

Abstract: A novel indirectly determination method of hydrogen peroxide by using potassium dichromate was posed, based on theoretically discussion and experimentally investigation, and the comparison with Potassium Permanganate method, iodometry and cerous sulfate was performed. The results demonstrate that the features of the method are principle's preciseness, simple manipulation, good selectivity, high exactitude and dependable result.

Key words: Hydrogen peroxide; Potassium dichromate method; Iodometry; Cerous sulfate; Potassium permanganate method

[责任编辑: 许耀照]