

高锰酸钾法与硫酸铈法测定双氧水中过氧化氢含量的对比

于旭霞,戚彤,乔鑫,刘微,岳佳欣,王子川

(辽宁省石化职业技术学院 应用化学系,辽宁 锦州 121001)

摘要:用高锰酸钾法和硫酸铈法分别对双氧水中过氧化氢含量进行测定,通过对操作条件及实验结果的对比,得知硫酸铈法对双氧水中过氧化氢含量的测定要好于高锰酸钾法对双氧水中过氧化氢含量的测定。

关键词:高锰酸钾法;硫酸铈法;测定;双氧水;对比

1 前言

过氧化氢(H_2O_2)又名双氧水,是一种具有强氧化性、腐蚀性的无色液体。化学工业用作生产硼酸钠、过碳酸钠、亚氯酸钠、过氧化硫脲等原料,酒石酸、维生素等的氧化剂。医药工业用作杀菌剂、消毒剂,以及生产福美双杀虫剂和 401 抗菌剂的氧化剂。印染工业作为棉织物的漂白剂,还原染料染色后的引发剂。用于生产金属盐类或其他化合物时除去铁及其他金属。也用于电镀液,可除去无机杂质,提高镀件质量。还用于羊毛、生丝、皮毛、羽毛、象牙、猪鬃、纸浆、脂肪等的漂白。高浓度的过氧化氢可用作火箭动力燃料^[1]。

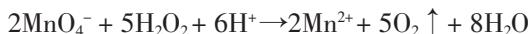
H_2O_2 常用的分析方法有高锰酸钾法、碘量法、分光光度法、荧光法、化学发光法和电子化学法^[2]。而在教育部高职高专规划教材的定量化学分析实验的教科书中,要求学生必做的是采用高锰酸钾法测定双氧水中 H_2O_2 的含量^[3]。

用高锰酸钾法测定双氧水中 H_2O_2 的含量时,虽然测定步骤简单,不需要另外加入指示剂,但通过实验发现,该法测定误差较大。而采用硫酸铈[$Ce(SO_4)_2$]法测定双氧水中 H_2O_2 的含量时,却发现该法同样具有步骤简单的特点,并且终点显示明显,准确度高。

2 高锰酸钾法和硫酸铈法简介^[4]

2.1 高锰酸钾法

高锰酸钾法是在室温下的稀 H_2SO_4 介质中,用 $KMnO_4$ 标准溶液直接滴定 H_2O_2 ,在酸性溶液中 H_2O_2 被 MnO_4^- 定量氧化。反应式为:



开始滴定时,反应速率较慢,等第一滴 $KMnO_4$ 溶液褪色后,再加第二滴,此后,因反应生成的 Mn^{2+} 有自动催化作用而加速反应速率。随之而加快滴定速率,快到终点时放慢滴定速率,用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定至溶液呈淡粉红色 30 s 不褪色即为终点。

2.2 硫酸铈法

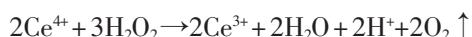
该法是在稀 H_2SO_4 或 HCl 的强酸条件下,用邻二氮菲亚铁作指示剂,用 $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液滴定

收稿日期:2011-10-13

作者简介:于旭霞(1980-),女,辽宁大连人,硕士研究生,主要从事教学工作。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

H_2O_2 。反应式为：



$Ce(SO_4)_2$ 是一种强氧化剂,其氧化性与 $KMnO_4$ 相近,凡 $KMnO_4$ 能测定的物质几乎都能用 $Ce(SO_4)_2$ 测定。在酸性溶液中 Ce^{4+} 与还原剂作用被还原为 Ce^{3+} 。

$Ce(SO_4)_2$ 标准溶液可以用提纯的 $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ 配制,不必进行标定,溶液很稳定,可放置较长时间或加热煮沸也不分解。 $Ce(SO_4)_2$ 不会使 HCl 氧化,可以在 HCl 溶液中直接用 Ce^{4+} 标准溶液滴定还原剂。 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 时没有中间价态的产物,反应历程简单,副反应少。 $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液为橙黄色,而 Ce^{3+} 为无色,一般采用邻二氮菲亚铁作指示剂,终点变色敏锐。 Ce^{4+} 在酸度较低的溶液中易水解,所以 Ce^{4+} 不适宜在碱性或中性溶液中滴定。

3 实验部分

3.1 高锰酸钾法

3.1.1 实验试剂

$KMnO_4$ 标准溶液: $c(1/5 KMnO_4)=0.1 mol/L$ 。

H_2SO_4 溶液: $c(H_2SO_4)=3 mol/L$ (配制:取 83 mL 浓 H_2SO_4 溶于 417 mL 蒸馏水中)。

双氧水试样: H_2O_2 含量为 30% 的双氧水,天津化学试剂厂产品。

3.1.2 分析方法

用容量为 2 mL 的移液管准确移取 2 mL 双氧水试样,注入容积为 250 mL 的容量瓶中,平摇一次,稀释至刻度,充分摇匀。

用移液管准确移取上述配制的试样 25 mL,放于锥形瓶中,加量浓度为 3 mol/L H_2SO_4 溶液 20 mL,用 $c(1/5 KMnO_4)=0.1 mol/L$ 标准溶液滴定至溶液成微红色 30 s 不褪色即为终点。记录消耗 $KMnO_4$ 标准溶液体积,每组样品平行测定 3 次。

3.1.3 数据处理

按下列公式计算双氧水中过氧化氢的质量浓度,并将结果列入表 1。

$$\omega(H_2O_2) = \frac{c(1/5 KMnO_4) \times v(KMnO_4) \times M(1/2 H_2O_2)}{v \times 25 / 250}$$

式中: $\omega(H_2O_2)$ ——双氧水的质量浓度,g/L; $c(1/5 KMnO_4)$ —— $KMnO_4$ 标准滴定溶液的量浓度,mol/L; $v(KMnO_4)$ ——滴定时消耗 $KMnO_4$ 标准溶液的体积,mL; $M(1/2 H_2O_2)$ —— $1/2 H_2O_2$ 的摩尔质量,17.01 g/mol; v ——测定适量取得双氧水试样体积,mL。

3.2 硫酸铈法

3.2.1 实验试剂

$Ce(SO_4)_2$ 标准溶液: $c[Ce(SO_4)_2]=0.1000 mol/L$;配制:准确称取经室温干燥器干燥的 $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 20.2161 g,溶于 150 mL H_2SO_4 溶液中,冷却后,用蒸馏水定容于 500 mL 容量瓶中。

H_2SO_4 溶液: $c(H_2SO_4)=3 mol/L$;邻二氮菲亚铁指示剂;双氧水试样与 $KMnO_4$ 实验法相同。

3.2.2 分析方法^[5]

用移液管准确移取用 $KMnO_4$ 法稀释过的双氧水溶液 25 mL,并加入 2 滴邻二氮菲亚铁指示剂,摇匀后,用 $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液滴定至变色,即为终点。记录 $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液消耗的体积,每组样品平行测定 3 次。

3.2.3 数据处理

过氧化氢的质量浓度计算公式与高锰酸钾法相同,并将结果列入表 2。

表1 高锰酸钾法测定双氧水溶液的结果

项目	组别					
	1	2	3	4	5	6
$c(1/5 KMnO_4)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0997	0.1139	0.1009	0.1512	0.0918	0.1106
$v(KMnO_4)/\text{mL}$	35.51	35.50	31.05	23.41	38.50	31.90
H_2O_2 含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	301.14	301.02	300.81	301.07	300.98	301.30
每组测 H_2O_2 平均值/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	301.06		300.95	300.35	301.11	300.45
绝对偏差 $d/\%$	0.40	0.29	-0.31	0.45	-0.21	-0.60
相对偏差 $Rd/\%$	0.133	0.096	-0.103	0.150	0.070	-0.200
平均偏差 $\bar{d}/\%$			0.38			
相对平均偏差 $\bar{Rd}/\%$			0.126			

表2 硫酸铈法测定双氧水溶液的结果

项目	组别					
	1	2	3	4	5	6
$c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$				0.1000		
$v[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]/\text{mL}$	35.11	35.10	35.11	35.12	35.10	35.11
H_2O_2 含量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	298.62	298.53	298.62	298.78	298.95	298.70
每组测 H_2O_2 平均值/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	298.59		298.78	298.64	298.53	298.62
绝对偏差 $d/\%$	-0.10	0.09	-0.05	-0.13	-0.01	0.15
相对偏差 $Rd/\%$	-0.033	0.030	-0.017	0.044	0.003	0.050
平均偏差 $\bar{d}/\%$			0.088			
相对平均偏差 $\bar{Rd}/\%$			0.029			

4 结果与讨论

4.1 两种方法测定结果的比较

将用高锰酸钾法和硫酸铈法分别对天津试剂厂生产的30%过氧化氢溶液的测定结果列入表3,两种方法的测定结果对比列入表4。

表3 两种方法 H₂O₂ 含量的测定结果

测定方法	每组测得 H ₂ O ₂ 含量平均值/g·L ⁻¹						H ₂ O ₂ 平均值/g·L ⁻¹	平均偏差 /%	相对平均偏差/%
	1	2	3	4	5	6			
KMnO ₄ 法	301.06	300.95	300.35	301.11	3300.45	300.06	300.66	0.380	0.126
Ce(SO ₄) ₂ 法	298.59	298.78	298.64	298.59	298.70	298.64	298.69	0.088	0.029

4.2 准确度和精密度的讨论

由表3可以看出,高锰酸钾法测定双氧水中H₂O₂含量超过实际值,说明试样溶液中的稳定剂有干扰,而硫酸铈法与理论值相比,其相对误差为:

$$Er = [(298.69 - 300)/300] \times 100\% = -0.44\%$$

表明Ce(SO₄)₂法测定的结果与实际含量基本相符,无显著性差异,其准确度较高。由表3、表4可以看出,Ce(SO₄)₂法测定结果的相对平均偏差为0.029%,相对标准偏差(即变异系数)RSD仅为0.022%,表明该方法的重现性很好,精密度较为理想。

表4 两种方法测定结果的比较

测定方法	H ₂ O ₂ 含量平均值/g·L ⁻¹	相对误差/%	标准偏差 s/%	相对标准偏差 RSD/%
KMnO ₄ 法	300.66	0.22	0.284	0.094
Ce(SO ₄) ₂ 法	298.69	-0.44	0.067	0.022

5 结论

通过对高锰酸钾法和硫酸铈法对双氧水中H₂O₂含量测定的对比实验得知,采用硫酸铈法测定双氧水中H₂O₂含量,简单、快速、准确易行。该法终点现象显现明显,重现性好,实际结果令人满意,其测定结果的准确度明显高于高锰酸钾法,且不受双氧水稳定剂的干扰,是一种较为精确的测定双氧水中H₂O₂含量的方法,所以不要因为硫酸铈的价格昂贵,就在学校实验课中放弃使用。

参考文献:

- [1] 化学工业出版社编写组.精细化工产品大全.北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 武汉大学.分析化学实验(第二版).北京:高等教育出版社,1985.302~306.
- [3] 胡伟光,张文英.定量化学分析实验(第二版).北京:化学工业出版社,2010.147~149.
- [4] 黄一石,乔子荣.定量化学分析(第二版).北京:化学工业出版社,2009.122~156.
- [5] 王瑞斌.过氧化氢含量准确测定方法的研究.化学工程师,2005,123(12):62~63.

(上接第47页)

5 总结

机电设备安装工程作为炼化工程的重要组成部分,它的质量好坏直接影响炼化企业的正常生产。因此我们要不断地研究和解决机电设备安装中的问题,尽可能地降低机电设备安装工程成本,以保证机电设备安装工程的质量,为社会创造效益。

参考文献:

- [1] 杨魁.浅谈石油炼厂管道的维护保养.中国科技博览,2011,(8):34.
 - [2] 胡建立.机电设备安装工程质量的问题分析.才智,2010,(8):52.
 - [3] 徐德春.浅析机电设备安装工程存在的问题及其验收管理措施.中国集体经济,2010,(6):158.
- (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
- 54