

文章编号:1000 - 7571(2006)04 - 0020 - 04

# 过氧化氢氧化化的锑白溶液中 Sb III, Sb V 和过氧化氢的测定

古映莹\*, 李 丹

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

**摘 要:**报道了在盐酸介质中测定用过氧化氢氧化化的锑白溶液中 Sb III, Sb V 和过氧化氢的分析方法。利用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 既具有还原性又具有氧化性这一特殊性质, 用硫酸铈滴定法测定溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Sb II 的总量, 用碘量法测定溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Sb II 的差量, 用硫酸铈滴定法在近沸温度下测定溶液中的总 Sb 量, 最后计算得出 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sb II 和 Sb V 的量。讨论了滴定温度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Sb III 含量的比值和 NaHCO<sub>3</sub> 用量对测定结果的影响。方法用于过氧化氢氧化化的锑白溶液中 Sb III, Sb V 和过氧化氢的测定, 相对标准偏差分别为 0.25%, 0.28% 和 0.38%; 回收率分别为 100.6% ~ 102.5%, 97.5% ~ 99.5% 和 98.6% ~ 99.1%。

**关键词:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Sb III; Sb V; 硫酸铈滴定法; 碘量法

**中图分类号:** O655.23

**文献标识码:** A

在盐酸介质中用过氧化氢氧化化的锑白后的溶液中含有可变价态的物质, 主要有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sb III 和 Sb V, 在科研和生产中需要掌握溶液中 Sb III, Sb V 以及剩余 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的含量。由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 性质不稳定, 通常过量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的处理方法是加热分解, 但在本文研究的体系中, 不能采取这种处理方法, 因为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加热分解的过程中还将继续氧化 Sb III。

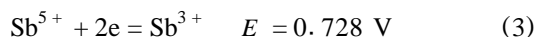
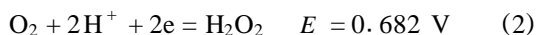
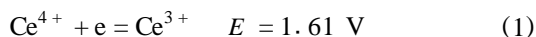
目前锑的价态分析有仪器和化学分析方法。仪器分析方法相对较多, 主要有氢化物发生 - 等离子体原子发射光谱法<sup>[1]</sup>、氢化物发生 - 原子吸收光谱法<sup>[2]</sup>、氢化物发生 - 原子荧光光谱法<sup>[3]</sup>、氢化物发生 - 等离子体质谱法等<sup>[4]</sup>, 化学分析方法相对较少。文献[5]报道了辉锑矿氯化浸出液中, 不同价态离子共存时, Fe II, Sb II 和 Sb V 的分析方法。此体系中, Fe II 和 Sb III 的含量较高, 约为 80 ~ 90 g/L, 而 Sb V 的含量相对较低, 约为 5 ~ 10 g/L。本文研究的体系中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Sb II 的含量相对较低, 过氧化氢约为 20 ~ 30 g/L, Sb III 约为 5 ~ 20 g/L; Sb V 的含量相对较高, 约为 180 ~ 250 g/L。由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 既有还原性又有氧化性, 本文利用这一特殊性质, 测定了过氧化氢氧化化的锑

白溶液中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sb II 和 Sb V 的量。本法具有操作简便, 不需要特殊试剂和仪器的优点。

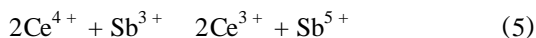
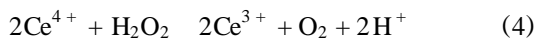
## 1 原理

### 1.1 溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Sb II 总量的测定

硫酸铈是强氧化剂, 在酸性溶液中, Ce<sup>4+</sup> 与还原剂作用时, Ce<sup>4+</sup> 被还原为 Ce<sup>3+</sup>, 半反应如下:



在酸性溶液中, 以硫酸铈标准溶液作为滴定剂滴定溶液中的过氧化氢和 Sb<sup>3+</sup> 的总量。



其中, Ce<sup>4+</sup> 在溶液中为橙黄色, 而 Ce<sup>3+</sup> 在溶液中为无色, 当滴定至溶液呈浅黄色时, 加入适量的甲基橙指示剂, 红色褪去变为无色, 即为滴定终点。

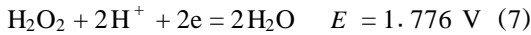
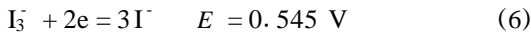
### 1.2 溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Sb II 差量的测定

碘量法是利用 I<sub>2</sub> 的氧化性和 I<sup>-</sup> 的还原性进行滴定的方法。固体 I<sub>2</sub> 在水中的溶解度很小 (1.33 × 10<sup>-3</sup> mol/L), 故通常将 I<sub>2</sub> 溶解在 KI 溶

收稿日期: 2005 - 05 - 25

作者简介: 古映莹 (1962 - ), 女, 博士, 教授, 研究方向为功能材料, Email: guyy02@163.com。

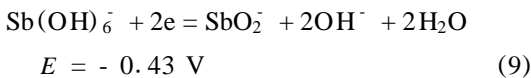
液中,此时 I<sub>2</sub> 在溶液中以 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 形式存在。I<sub>2</sub> 是较弱的氧化剂,能与较强的还原剂作用;I<sup>-</sup> 是中等强度的还原剂,能与许多氧化剂作用。



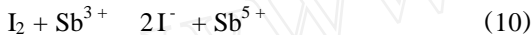
在酸性介质(稀盐酸)中,过氧化氢与过量的碘化钾(已溶解)定量反应,生成单质碘。



然后用 NaHCO<sub>3</sub> 调节 pH 值,使溶液变为弱碱性。在碱性溶液中,

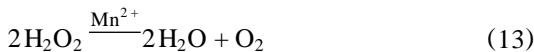
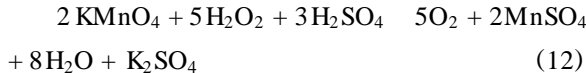


所以单质碘能将 Sb<sup>3+</sup> 氧化,最后以淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液变为无色即为终点。反应方程式可表示如下:

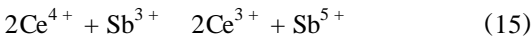
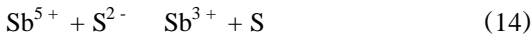


### 1.3 溶液中 Sb II 和 Sb V 总量的测定

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可加热分解,加入少量 KMnO<sub>4</sub> 可加速 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解。反应方程式可表示如下:



然后加入 Na<sub>2</sub>S 将 Sb V 还原成 Sb III,最后加入盐酸煮沸,以甲基橙作指示剂,用硫酸铈标准溶液滴定至红色褪去,溶液变为无色即为终点。反应方程式可表示如下:



## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂

硫代硫酸钠标准溶液:称取 25 g 硫代硫酸钠及 0.2 g 无水碳酸钠溶于 1 L 去二氧化碳水中,混匀,放置数天后用重铬酸钾基准物质标定其浓度;硫酸铈标准溶液:称取 12 g Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 于 300 mL 烧杯中,加入少量水,在不断搅拌下加入 50 mL 硫酸使其溶解完全,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,用铈基准物质标定其浓度;过氧化氢溶液:用移液管移取 5.0 mL 体积分数 30% 过氧化氢于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用碘量法标定其

浓度;Sb II 标准溶液:称 1.2 g 化学纯的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,加 0.5 g NaCl,用 300 mL HCl(1+1) 溶解完全,稀释至 500 mL,摇匀,用硫酸铈标准溶液标定其浓度;Sb V 标准溶液:称 1.6 g 分析纯的 NaSbCl<sub>6</sub>,用 40 mL 盐酸(1+1) 溶解完全,稀释至 100 mL,摇匀,用硫酸铈标准溶液标定其浓度。

实样制备:将锑白溶解在 90 盐酸中,然后加入过量的过氧化氢氧化,反应一定时间,过滤得到实样溶液。

实验用水为蒸馏水。

### 2.2 实验方法

2.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Sb III 总量的测定 按一定比例取适量(总体积为 V<sub>a</sub>) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sb II 和 Sb V 的标准溶液于 500 mL 锥形瓶中,摇动并加入 100 mL 水和 20 mL 盐酸,用硫酸铈标准溶液滴定至溶液为淡黄色,加入 4 滴甲基橙指示剂,使溶液变为红色,继续滴定至红色褪去变为无色即为终点。同时做空白试验。

2.2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Sb II 差量的测定 按相同的比例取适量(总体积为 V<sub>b</sub>) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sb II 和 Sb V 的标准溶液于碘量瓶中,摇动并加入 80 mL 水、5 mL 盐酸、2 g KI 固体,加盖密封。在暗处放置一段时间后,加入碳酸氢钠固体,直至无气泡产生,再加 1.0 g,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液从棕黄色变为浅黄色时,加入 3 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色褪去,溶液变为无色时即为终点。同时做空白试验。

2.2.3 Sb II 和 Sb V 总量的测定 按相同的比例取适量(总体积为 V<sub>c</sub>) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sb II 和 Sb V 的标准溶液于 500 mL 锥形瓶中,加入几滴 KMnO<sub>4</sub> 溶液,同时加入 20 mL 硫酸,在高温电炉上加热溶解,完全冷却后再加入 0.2 g Na<sub>2</sub>S 还原,继续加热直到黄色完全褪尽为止。冷却,加水和盐酸煮沸,在 70~80 温度下以甲基橙作指示剂,用硫酸铈标准溶液滴定。同时做空白试验。

### 2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sb II 和 Sb V 浓度的计算

$$c_{H_2O_2} + c_{Sb^{3+}} = \frac{c_{Ce(SO_4)_2} \times (V_1 - V_{01})}{2 V_a};$$

$$c_{H_2O_2} - c_{Sb^{3+}} = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \times (V_2 - V_{02})}{2 \times V_b};$$

$$c_{Sb^{3+}} + c_{Sb^{5+}} = \frac{c_{Ce(SO_4)_2} \times (V_3 - V_{03})}{2 V_c};$$

$$c_{H_2O_2} = \frac{c_{Ce(SO_4)_2} \times (V_1 - V_{01})}{4 V_a} +$$

$$c_{\text{Sb}^{3+}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times (V_2 - V_{02})}{4 V_b} - \frac{c_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} (V_1 - V_{01})}{4 V_a} - \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (V_2 - V_{02})}{4 V_b};$$

$$c_{\text{Sb}^{5+}} = \frac{c_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} (V_3 - V_{03})}{2 V_c} - \frac{c_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \times (V_1 - V_{01})}{4 V_a} + \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times (V_2 - V_{02})}{4 V_b}。$$

式中： $c_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}$ ——硫酸铈标准溶液浓度，mol/L； $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L； $V_1$ ——测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 Sb III 总量所消耗的硫酸铈标准溶液体积，mL； $V_{01}$ ——室温下空白实验消耗的硫酸铈标准溶液体积，mL； $V_2$ ——测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 Sb II 差量所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，mL； $V_{02}$ ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，mL； $V_3$ ——测定 Sb II 和 Sb V 总量所消耗的硫酸铈标准溶液体积，mL； $V_{03}$ ——近沸温度下空白实验消耗的硫酸铈标准溶液体积，mL。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 温度对硫酸铈滴定法测定铈的影响

$\text{Ce}^{4+}$  与  $\text{Sb}^{3+}$  反应速度较慢，一般在近沸温度下滴定<sup>[6]</sup>。由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  性质不稳定，受热易分解，

表 2  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sb II}$  的含量比对  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 Sb II 测定的影响

加入量 Added		比值 Ratio	测定值 Found		误差 (%) Error	
$\text{H}_2\text{O}_2$	Sb III		$\text{H}_2\text{O}_2$	Sb III	$\text{H}_2\text{O}_2$	Sb III
129.50	6.48	20.0	129.40	6.51	-0.08	+0.47
97.12	6.48	15.0	96.99	6.50	-0.14	+0.31
48.56	6.48	7.5	48.46	6.50	-0.21	+0.31
19.42	6.48	3.0	19.38	6.49	-0.21	+0.15
7.77	6.48	1.2	7.74	6.48	-0.39	+0.00

#### 3.3 $\text{NaHCO}_3$ 用量对测定 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 Sb II 差量的影响

由于本法滴定是在微碱性条件下进行，因此  $\text{NaHCO}_3$  起着调节溶液 pH 值的作用，其用量与 HCl 用量有关。试验发现，当加入  $\text{NaHCO}_3$  的量正好使溶液不产生气泡时，滴定终点颜色将提前到达，且不稳定，测定结果的相对误差大，重复性

也差。随着滴定的进行，终点颜色褪去的速度减慢，终点判断较困难，如果以颜色在 30 s 内不变作为滴定终点，此时测定结果的相对误差仍然很大，重复性也差。而当  $\text{NaHCO}_3$  微过量时，滴定终点颜色变化非常敏锐<sup>[7]</sup>。

表 1 滴定温度的影响

温度 Temperature	加入 Sb II 的量 (m/mg) Dosage of Sb III	测定值 (m/mg) Found	误差 (%) Error
室温	49.28	49.33	0.10
近沸温度	49.28	49.29	0.02

由表 1 可知，在室温和在近沸温度下滴定误差都很小，所以在室温和近沸温度下用硫酸铈滴定法测定 Sb II 都是可行的，但在室温下滴定需放慢滴定速度。

#### 3.2 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sb II}$ 含量的比值对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 Sb II 测定的影响

用过氧化氢化铈白，通常使用过量过氧化氢，所以氧化后的溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sb II}$  的比值总是大于 1。过氧化氢化铈白的程度不同，其  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sb III}$  的比值是不一样的。按 2.2.1 和 2.2.2 方法操作，结果见表 2。

表 2 表明，试液中  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sb II}$  比值不同，其过氧化氢和 Sb III 分析结果的相对误差都小于 0.5%，故分析结果的相对误差符合要求。在表 2 所列的比值范围内，测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 Sb II 的相对误差小，准确度高，能够符合要求。

试验表明，过量 0.5 ~ 2.0 g  $\text{NaHCO}_3$  对测定结果无影响，且结果准确度高、重复性好。本文选

择  $\text{NaHCO}_3$  的用量为加入  $\text{NaHCO}_3$  固体无气泡后,再多加 1.0 g。

### 3.4 精密度和准确度

按实验方法进行 6 次测定,同时进行精密度和回收率实验,测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的相对标准偏差为 0.38%,回收率为 98.6%~99.1%;Sb III 的相对

标准偏差为 0.25%,回收率为 100.6%~102.5%;Sb V 的相对标准偏差为 0.28%,回收率为 97.5%~99.5%。

### 3.5 实样分析

取用过氧化氢氧化锑白后的溶液,按实验方法分析,计算出  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,Sb III 和 Sb V 的量。结果见表 3。

表 3 过氧化氢氧化锑白后溶液中 Sb III, Sb V 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分析结果

Table 3 Analytical results of Sb III, Sb V and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the oxidized antimony white solution by hydrogen peroxide

实验编号 Experimental number	氧化时间(min) Oxidation time	测定值( $10^{-2}$ mol/L) Found				
		$\text{H}_2\text{O}_2$	Sb III	总 Sb	Sb V	转化率(%)
1	30	68.61	6.76	217.77	211.01	96.9
2	45	63.35	3.60	224.46	220.89	98.4
3	60	59.79	3.56	237.13	233.57	98.5

表 3 说明,随着反应时间的增加,总 Sb 浓度增大,Sb III 的转化率随之增大, $\text{H}_2\text{O}_2$  和 Sb III 的浓度随之减小。这是因为随着反应时间的增加,水被蒸发得越多,溶液的密度增大,所以总 Sb 的浓度增大;反应时间越长,反应进行得越彻底,转化率越大,其反应速度却越小。

### 参考文献:

[1] Yong-Lai Feng, Hisatake Narasaki, Hong-Yuan Chen. Speciation of antimony III and antimony V using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony [J]. Anal. Chim. Acta, 1999, 386 (3): 297 - 304.

[2] Petit de Pena Y, Vielma O, Burguera J L. On-line determination of antimony III and antimony V in liver tissue and whole blood by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2001, 55

(4): 743 - 754.

[3] Sun Har-wen, Qiao Feng-xia, Suo Ran. Simultaneous determination of trace arsenic III, antimony III, total arsenic and antimony in Chinese medicinal herbs by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal. Chim. Acta, 2004, 505 (2): 255 - 261.

[4] Garbos Slawomir, Bulska Ewa, Hulanicki Adam. Determination of total antimony and antimony V by inductively coupled plasma mass spectrometry after selective separation of antimony III by solvent extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine [J]. Spectrochimica Acta (Part B): Atomic Spectroscopy, 2000, 55 (7): 793 - 800.

[5] 陈家蓉. 锑矿氯化浸出液中 Fe II, Sb III 和 Sb V 的测定 [J]. 冶金分析, 1996, 16(1): 30 - 33.

[6] 张飞跃, 尹作栋, 谭承德, 等. 水合锑酸钠中微量 Sb III 的测定 [J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 36 (7): 314 - 315.

[7] 钟国清. 碘量法测定锑配合物中锑含量的研究 [J]. 应用化工, 2002, 31(2): 31 - 32.

## Determination of antimony III, antimony V and hydrogen peroxide in the oxidized antimony white solution by hydrogen peroxide

GU Ying-ying\*, LI Dan

(Chemical and Chemistry Institute, Center South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** An analytical method for determining hydrogen peroxide, Sb III and Sb V was introduced in the oxidized antimony white solution by hydrogen peroxide. According to the double especial property of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , this method can be divided into three parts. First, the total amounts of hydrogen peroxide and Sb III was determined by cerimetry. Second, the difference of hydrogen peroxide and Sb III was determined by iodometry. Third, the total amounts of antimony was also determined by cerimetry at the nearly boiling temperature. At last, the concentrations of hydrogen peroxide, Sb III and Sb V were calculated by the formulas. The influences of titration temperature, ratio of  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Sb III and the dosage of  $\text{NaHCO}_3$  on analytical results were discussed. The method has been applied for the determination of Sb III, Sb V and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the oxidized antimony white solution by hydrogen peroxide, and the relative standard deviations were 0.25%, 0.28%, 0.38% and the recoveries were 100.6% - 102.5%, 97.5% - 99.5%, 98.6% - 99.1%, respectively.

**Key words:** hydrogen peroxide; Sb III; Sb V; cerimetry; iodometry