

文本学习

“文本学习”是将所有的化学实验内容以文本形式呈现的授课内容。此学习方式将与视频课堂的内容完全一致，确保学习的方便性与快捷性。通过学习进一步完善和掌握化学实验的整体知识。

第九章 医用消毒水中过氧化氢含量的测定

一. 实验目的

1. 学习 KMnO_4 溶液的配制方法及保存条件；
2. 掌握用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 标准溶液的原理和条件；
3. 掌握高锰酸钾法测定 H_2O_2 含量的原理和方法。

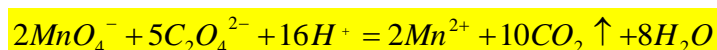
二. 实验原理

利用 KMnO_4 在强酸性溶液中的强氧化性，以 KMnO_4 标准溶液作滴定剂测定样品中被测物质含量的方法，称为 KMnO_4 法。

1. KMnO_4 溶液的配制及标定

由于 KMnO_4 固体试剂中常含有少量 MnO_2 和其他杂质，而且蒸馏水中也常含有微量的还原性物质，能与 KMnO_4 作用析出 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀， MnO_2 和 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 又进一步促进 KMnO_4 的分解。因此， KMnO_4 标准溶液用标定法配制。配制 KMnO_4 溶液时，通常称取稍多于理论量的 KMnO_4 固体，溶解在规定体积的蒸馏水中，盖上表面皿，加热煮沸(微沸) 1h, 放置 2-3d 后, 使各种还原性物质完全氧化，用微孔玻璃砂芯漏斗过滤, 除去沉淀。将过滤后的 KMnO_4 溶液储存于棕色瓶中，放置暗处，以待标定。标定 KMnO_4 的基准物质有 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，纯铁丝等，其中以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 最为常用。

在 H_2SO_4 溶液中， MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应：



为了使上述反应能快速定量地进行，应注意以下条件：

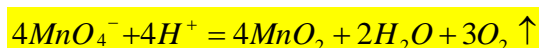
- 1) **温度：**反应适宜的温度为 $75-85^\circ\text{C}$ 。在室温下, 该反应速率缓慢, 需将溶液加热。加热温度也不能过高(温度高于 90°C)。会引起 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解：



- 2) **酸度：**为了使滴定反应能够正常进行，溶液应保持足够的酸度。一般在开始

滴定时溶液的酸度为 $0.5-0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，滴定终点时溶液的酸度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。酸度过低时，往往容易生成 MnO_2 ，酸度过高时，促使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。

3) 滴定速度：该反应是一个自动催化反应，随着 Mn^{2+} 的产生，反应速率逐渐加快。开始滴定时，应逐滴缓慢加入 KMnO_4 溶液，在第 1 滴 KMnO_4 红色没有褪去之前，不急于加入第 2 滴。待溶液中生成具有催化作用的 Mn^{2+} 后，反应速率加快。但在滴定过程中，仍需逐滴加入 KMnO_4 溶液，如果滴加速度过快，部分 KMnO_4 溶液来不及与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应，就会在热的溶液中按下式分解，导致标定结果偏低。

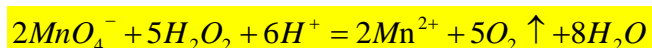


4) 滴定终点：滴定终点溶液呈现的微红色不能持久，是因为空气中的还原性物质和灰尘都能与 KMnO_4 缓慢作用，使之还原为 Mn^{2+} ，使溶液的微红色消失。

5) 指示剂： MnO_4^- 本身具有鲜明的紫红色，在滴定无色或浅色溶液时，可利用 MnO_4^- 自身的颜色指示终点，为自身指示剂。

2. 双氧水含量的测定

双氧水 (H_2O_2) 在工业、生物、医学等方面应用广泛。利用 H_2O_2 的氧化性漂白毛和丝织物，纯的 H_2O_2 用作火箭燃料的氧化剂，工业上利用 H_2O_2 的还原性除去氯气，医学上常用 H_2O_2 进行消毒和杀菌，双氧水是医学上最常使用的消毒液。 H_2O_2 分子中有过氧链 ($-\text{O}-\text{O}-$)，氧的氧化数为 -1 ，既有强氧化性又有还原性。在强酸性条件下，可用 KMnO_4 标准溶液直接测定 H_2O_2 含量，其反应如下：



此反应在室温下进行。滴定开始时，反应速率慢，随着 Mn^{2+} 的产生，反应速率会逐渐加快。也可向该反应中加入 2-3 滴 MnSO_4 溶液作为催化剂，以加快反应速率。本实验应用高锰酸钾法测定医用消毒液中 H_2O_2 的含量 (单位： $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

三. 仪器与器材

1) 仪器：电子天平、酸式滴定管 (50 mL)、移液管 (25 mL)、吸量管 (10 mL)、容量瓶 (250 mL)、锥形瓶、试剂瓶、称量瓶、烧杯、量筒、电热套、铁架台、蝴蝶夹、洗耳球、称量纸。

2) 药品： KMnO_4 溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 基准物质、 H_2SO_4 溶液 ($3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、医用消毒液 (H_2O_2 约 3%)。

四. 实验预习

1. 正确使用滴定管

滴定管是容量分析中最基本的测量仪器，它是由具有准确刻度的细长玻璃管及滴定管是容量分析中最基本的测量仪器，是在滴定时用来测定自管内流出溶液的体积。

1) 滴定管的种类

① 酸式滴定管（玻塞滴定管）

② 碱式滴定管

2) 使用前的准备

① 无明显油污的滴定管，直接用自来水冲洗或用肥皂水或洗衣粉水泡洗，但不能用去污粉洗以免划伤内壁，影响体积的准确测量。

② 有油污不易洗净时，用铬酸洗液洗涤。

③ 油污严重时，需用较多洗液浸泡更长时间，洗净的滴定管其内壁不挂水珠。

3) 酸式滴定管的涂油

4) 试漏。

5) 滴定管的装标准溶液和赶气泡

6) 进行滴定操作时，应将滴定管夹在滴定管架上。

7) 滴定管使用完后，应洗净打开旋塞倒置于滴定管架上。

8) 碱式滴定管的使用方法

① **试漏。**给碱式滴定管装满水后夹在滴定管架上静置 5 分钟。若有漏水应更换橡皮管或管内玻璃珠，直至不漏水且能灵活控制液滴为止。

② 滴定管内装入标准溶液后，要将尖嘴内的气泡排出。方法是：把橡皮管向上弯曲，出口上斜，挤捏玻璃珠，使溶液从尖嘴快速喷出，气泡即可随之排掉。

③ 进行滴定操作时，用左手的拇指和食指捏住玻璃珠中部靠上部位的橡皮管外侧，向手心方向捏挤橡皮管，使其与玻璃珠之间形成一条缝隙，溶液即可流出。其他操作同酸式滴定管。

9) 滴定管操作注意事项

① 滴定管在装满标准溶液后，管外壁的溶液要擦干，以免流下或溶液挥发而使管内溶液降温（在夏季影响尤大）。手持滴定管时，也要避免手心紧握装有溶液部分的管壁，以免手温高于室温（尤其在冬季）而使溶液的体积膨胀，造成读数误差。

② 使用酸式滴定管时，应将滴定管固定在滴定管夹上，活塞柄向右，左手从中间向右伸出，拇指在管前，食指及中指在管后，三指平行地轻轻拿住活塞柄，无

名指及小指向手心弯曲，食指及中指由下向上顶住活塞柄一端，拇指在上面配合动作。在转动时，中指及食指不要伸直，应该微微弯曲，轻轻向左扣住，这样既容易操作，又可防止把活塞顶出。

③ 每次滴定须从刻度零开始，以使每次测定结果能抵消滴定管的刻度误差。

④ 在装满标准溶液后，滴定前“初读”零点，应静置 1~2 分钟再读一次，如液面读数无改变，仍为零，才能滴定。滴定时不应太快，每秒钟放出 3~4 滴为宜，更不应成液柱流下，尤其在接近计量点时，更应一滴一滴逐滴加入（在计量点前可适当加快些滴定）。滴定至终点后，须等 1~2 分钟，使附着在内壁的标准溶液流下来以后再读数，如果放出滴定液速度相当慢时，等半分钟后读数亦可，“终读”也至少读两次。

⑤ 滴定管读数可垂直夹在滴定管架上或手持滴定管上端使自由地垂直读取刻度，读数时还应该注意眼睛的位置与液面处在同一水平面上，否则将会引起误差。读数应该在弯月面下缘最低点，但遇标准溶液颜色太深，不能观察下缘时，可以读液面两侧最高点，“初读”与“终读”应用同一标准。

⑥ 滴定管有无色、棕色两种，一般需避光的滴定液（如硝酸银标准溶液、硫代硫酸钠标准溶液等），需用棕色滴定管。

2. 正确使用容量瓶

容量瓶，是一种细颈梨形平底的玻璃容器，带有磨口玻璃塞，颈上有标线。表示在所指温度下液体凹液面与容量瓶颈部的标线相切时，溶液体积恰好与瓶上标注的体积相等。容量瓶上标有：温度、容量、刻度线。它主要用于直接法配制标准溶液和准确稀释溶液以及制备样品溶液。容量瓶也叫量瓶，它的使用方法如下：

1) 查漏。使用前要检验是否漏水，程序是：加水至标线附近，盖好塞，用右手拿住瓶颈上端，食指压住瓶塞，左手指托住瓶底，将容量瓶倒置 2 分钟，观察是否漏水，如不漏水，将瓶塞旋转 180°，再检查一次，如不漏才可使用；

2) 洗涤。用少量铬酸洗液润洗至内壁不挂水珠，再依次用自来水和蒸馏水洗净；

3) 配制溶液。容量瓶不能用于溶解溶质，更不能用玻璃棒搅拌。因此要先把准确称量好的固体溶质放在干净的烧杯中，用少量溶剂溶解（如果放热，要放置使其降温到室温）。然后把溶液转移到容量瓶里，转移时要用玻璃棒引流。方法是玻璃棒一端靠在容量瓶颈内壁上，注意不要让玻璃棒其它部位触及容量瓶口，防止液体流到容量瓶外壁上。转移液体器皿需要在转移后洗涤三次，不能将热的溶

液转移到容量瓶中，更不能给容量瓶加热。如果溶质在溶解时是放热的，则须待溶液冷却后再移液。

4) 配制一定体积的溶液，须选用与该溶液体积相同规格的容量瓶。常用的有 50 mL、100 mL、250 mL、500 mL、1000 mL 等规格。

5) 定容。当溶液达容量瓶的 $\frac{2}{3}$ 时，可将容量瓶沿水平方向摇晃几周使溶液初步混合均匀（此时绝不能倒转容量瓶）再加溶剂至标线以下约 1 cm，等待 1-2 分钟，然后滴加溶剂至刻线，盖紧瓶塞。一定要平视，使液面的最低点刚好与刻度线相平。

6) 混匀。用右手拿住瓶颈上端，食指压住瓶塞，左手指托住瓶底，将容量瓶倒置 15 次以上，且摇动几周，反复操作可使溶液充分混匀；

7) 容量瓶通常不用于贮存试剂，因此，配制好的溶液要倒入试剂瓶中，并贴上标签。

五. 实验内容

1. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液的配制和标定

(1) 配制：用最简量取 20 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液倒入试剂瓶中，用蒸馏水稀释至 200 mL，盖上玻璃塞，摇匀。

(2) 标定：准确称取 0.13-0.17 g (准确至 0.0001g) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 三份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加入 40-50 mL 蒸馏水溶解，再加入 10 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，加热至 $75-85^\circ\text{C}$ ，趁热用待标定的 KMnO_4 溶液滴至溶液出现微红色，30 s 内不褪即为终点，记录所消耗 KMnO_4 标准溶液的体积，计算 KMnO_4 标准溶液的浓度(保留四位有效数字)。

2. 医用消毒液中 H_2O_2 含量的测定

用吸量管准确移取 10.00 mL 医用消毒液于 250 mL 容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度，摇匀。用移液管准确移取 25.00 mL 上述溶液于锥形瓶中，加 5 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，用 KMnO_4 标准溶液滴至溶液出现微红色，30 s 内不褪即为终点，记录所消耗 KMnO_4 标准溶液的体积。平行滴定 2-3 次。计算医用消毒液中 H_2O_2 的含量 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

注意事项：

1. 高锰酸钾标准溶液的配制：

(1) KMnO_4 溶液中含有少量 MnO_2 和其它杂质；蒸馏水中含有一些还原性物质，

与 KMnO_4 反应生成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 沉淀，生成的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 与 MnO_2 又进一步促进 KMnO_4 的分解，因此，不能用直接法配制其准确浓度的溶液。

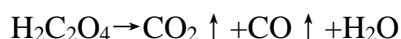
(2) 配制时：称取稍多于理论量的 KMnO_4 固体，溶解在规定体积的蒸馏水中，并加热煮沸约 1 h，放置 7~10 d 后，用微孔玻璃砂芯漏斗过滤，除去析出的沉淀。将过滤的 KMnO_4 溶液贮藏于棕色瓶中，放置暗处，以待标定。

2. 高锰酸钾标准溶液的标定：

标定 KMnO_4 的基准物质很多，如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 As_2O_3 、纯铁丝、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。其中最常用的是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，因为它易提纯稳定，不含结晶水，在 105~110℃ 烘干 2 h，放入干燥器中冷却后，即可使用。

在 H_2SO_4 介质中， MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 发生反应，为了使反应能快速定量地进行，应注意以下条件：

1) 温度在室温下，上述反应的速度缓慢，因此常需将溶液加热至 75~85 °C 时进行滴定。滴定完毕时溶液的温度也不应低 60 °C。而且滴定时溶液的温度也不宜太高，超过 90 °C，部分 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 会发生分解：



2) 酸度溶液应保持足够的酸度。酸度过低， KMnO_4 易分解为 MnO_2 ；酸度过高，会促使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分解。

3) 滴定速度由于上述反应是一个自动催化反应，随着 Mn^{2+} 的产生，反应速率逐渐加快。特别是滴定开始时，加入第一滴 KMnO_4 时，溶液褪色很慢（溶液中仅存在极少量的 Mn^{2+} ），所以开始滴定时，应逐滴缓慢加入，在 KMnO_4 红色没有褪去之前，不急于加入第二滴。待几滴 KMnO_4 溶液加入，反应迅速之后，滴定速度就可以稍快些。如果开始滴定就快，加入的 KMnO_4 溶液来不及与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应，就会在热的酸性溶液中发生分解，导致标定结果偏低。若滴定前加入少量的 MnSO_4 作催化剂，则滴定一开始，反应就能迅速进行，在接近终点时，滴定速度要缓慢逐滴加入。

4) 滴定终点用 KMnO_4 溶液滴定至终点后，溶液中出现的粉红色不能持久。因为空气中的还原性物质和灰尘等能与其缓慢作用，使 KMnO_4 还原，故溶液的粉红色逐渐褪去。所以，滴定至溶液出现粉红色且半分钟内不褪色，即可认为达到了滴定终点。

5) 指示剂因为 MnO_4^- 本身具有颜色，在滴定无色或浅色溶液时，可利用 MnO_4^- 自身的颜色（可被察觉的最低浓度为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ）指示终点，为自身指示剂。

3. H₂O₂ 含量的测定:

H₂O₂ 是一种常用的消毒剂，在医药上使用较为广泛。在酸性介质中，H₂O₂ 在室温下很容易被 KMnO₄ 氧化，发生定量的氧化-还原化学反应。故可用高锰酸钾法测定过氧化氢的含量。开始时反应速度较慢，随着 Mn²⁺ 的产生反应速度会逐渐加快。因开始时反应速度很慢，可加入 2~3 滴 MnSO₄ 溶液作为催化剂，以加快反应速率。注意：H₂O₂ 不稳定，反应不能加热，滴定时的速度仍不能太快。

六. 数据处理

Na ₂ C ₂ O ₄ 的质量 m/g			
KMnO ₄ 终读数/ml			
KMnO ₄ 初读数/ml			
消耗的 KMnO ₄ 的体积 V/ml			
KMnO ₄ 浓度 c/mol/L			
KMnO ₄ 的平均浓度 c/mol/L			

项目	1	2	3
H ₂ O ₂ 试剂体积, ml			
KMnO ₄ 的浓度, mol/L			
KMnO ₄ (终读数), ml			
KMnO ₄ (初读数), ml			
消耗 KMnO ₄ 体积, ml			
稀释样品中 H ₂ O ₂ 的含量, g/L			
未经稀释样品 H ₂ O ₂ 的含量, g/L			
未经稀释样品 H ₂ O ₂ 的含量的平均值, g/L			

七. 问题讨论

1. 在 KMnO₄ 法中如果 H₂SO₄ 用量不足，对结果有何影响？

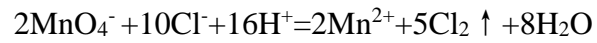
答：硫酸不足可能使高锰酸钾自行分解，导致用量过多，使测定结果偏高；KMnO₄ 在中性条件下，还原产物为 MnO₂，不是 Mn²⁺，会使导致用量过多，使测定结果

偏高。

2. 用 KMnO_4 法测定 H_2O_2 时，能否用 HNO_3 或 HCl 来控制酸度？

答：不能。

（1）酸性高锰酸钾溶液会氧化盐酸，所以不能用盐酸酸化。



（2） HNO_3 具有强氧化性，会干扰 KMnO_4 与 H_2O_2 的正常反应。