

实验十 水中化学耗氧量 (COD) 的测定

一、实验目的

- **初步了解环境分析的重要性。**
- **了解化学耗氧量 (COD) 与水质污染的关系。**
- **了解高锰酸钾法测定水中COD的原理和方法。**

二、实验原理

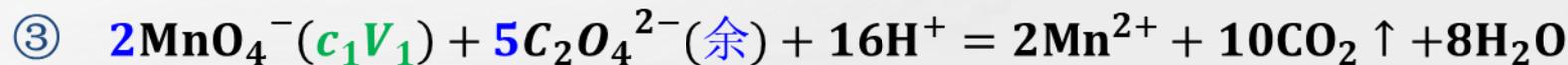
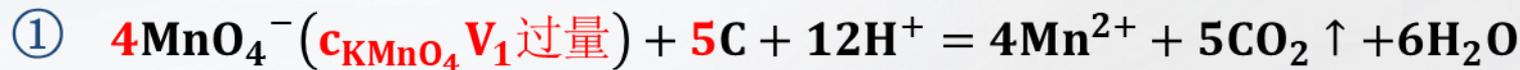
- **化学耗氧量 (COD)**：指1L水中含的还原性物质，在一定条件下被氧化剂氧化时，所消耗氧或氧化剂的毫克数。
- 还原性物质包括各类有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。有机物的含量直接影响到水质的颜色和味道，有利于细菌繁殖，引起疾病传染等。所以，水的耗氧量是水被污染的标志之一。化学耗氧量 (COD) 是环境水质标准的废水排放标准的控制项目之一。
- COD的测定方法：(1) 重铬酸钾法或库伦法，适用于污染较严重的水样或工业废水。(2) **高锰酸钾法**，适用于一般水样。

二、实验原理

- 高锰酸钾法：酸性法和碱性法
- 本实验以**酸性法**测定水样的化学需氧量——高锰酸盐指数，以每升多少毫克O₂表示。
- 滴定的过程为间接滴定法，涉及到以下反应：
- $4\text{MnO}_4^- + 5\text{C} + 12\text{H}^+ = 4\text{Mn}^{2+} + 5\text{CO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

思考：你简要说明滴定过程的原理吗？

相关计算

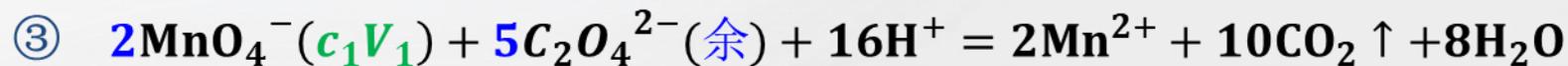
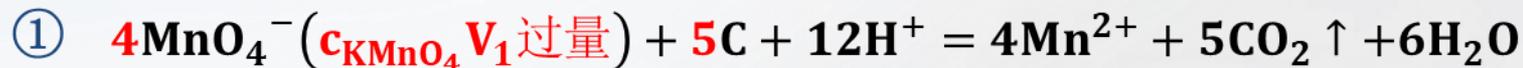


$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{C}} = \frac{5}{4} n_{\text{MnO}_4^-}$$

$$= \frac{5}{4} [c_{\text{KMnO}_4} V_1 - \left(\frac{2}{5} c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V - c_{\text{KMnO}_4} V_2 \right)]$$

$$= \frac{5}{4} c_{\text{KMnO}_4} (V_1 + V_2) - \frac{1}{2} c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V$$

相关计算



高锰酸盐指数 (O_2 , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

$$= \frac{m_{\text{O}_2}}{V_{\text{水样}}} = \frac{n_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{V_{\text{水样}}}$$

$$= \frac{[\frac{5}{4} c_{\text{KMnO}_4} (V_1 + V_2) - \frac{1}{2} c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V] \times 32 \times 1000}{V_{\text{水样}}}$$

$$= \frac{[5c_{\text{KMnO}_4} (V_1 + V_2) - 2c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} V] \times 32 \times 1000}{4V_{\text{水样}}}$$

相关计算

高锰酸盐指数 (O_2 , $mg \cdot L^{-1}$)

$$= \frac{[5c_{KMnO_4}(V_1 + V_2) - 2c_{Na_2C_2O_4}V] \times 32 \times 1000}{4V_{\text{水样}}}$$

三、仪器和试剂

- **仪器：**50 mL酸式滴定管、250 mL锥形瓶、10.00 mL和25.00 mL移液管、烧杯、滴管、量筒、表面皿、洗耳球、烧杯、250 mL容量瓶
- **试剂：**硫酸 (1:3)、高锰酸钾 (A.R.)、草酸钠 (A.R.)、沸石、蒸馏水
- **样品：**待测水样

四、实验步骤

1、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 标准溶液的标定 (略)

2、酸性溶液中测定水中化学需氧量COD

第一步：移取100.00 mL水样于锥形瓶中，加5 mL (1:3) 硫酸溶液，摇匀。

第二步：加入10.00 mL KMnO_4 标准溶液 (即 V_1) ，摇匀，立即放入沸水浴中加热30min。

四、实验步骤

第三步：趁热加入10.00 mL $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液（即 V_1 ），摇匀。

第四步：立即用 KMnO_4 标准溶液滴定至溶液呈微红色，记下消耗 KMnO_4 标准溶液的体积（即 V_2 ）。平行滴定三次，同时做空白实验。

五、数据记录和处理

项目 \ 序号	1		2		3		空白	
$c_{\text{KMnO}_4} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$								
水样的体积 $V_{\text{水样}} / \text{mL}$							/	
$V_{\text{KMnO}_4} / \text{mL}$	$V_{\text{始}}$	$V_{\text{终}}$	$V_{\text{始}}$	$V_{\text{终}}$	$V_{\text{始}}$	$V_{\text{终}}$	$V_{\text{始}}$	$V_{\text{终}}$
V_2 / mL								
实际消耗的 V_2 / mL							/	
高锰酸盐指数 ($O_2, \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)							/	
平均高锰酸盐指数 ($O_2, \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)							/	
偏差 $d / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$							/	
相对平均偏差 $\bar{d}_r / \%$							/	

六、注意事项

- 1.在水浴上加热完毕后，溶液应保持淡红色，如红色很浅或全部褪去，说明高锰酸钾的用量不够。此时，应将水样稀释倍数加后再测定。
- 2.在酸性条件下，草酸钠和高锰酸钾的反应温度应保持在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，所以滴定操作必须趁热进行，若溶液温度过低，需适当加热。

七、思考题

1.酸性溶液测定COD时，若加热煮沸出现 MnO_2 为什么需要重做？而碱性溶液测定COD时，出现绿色或 MnO_2 却是允许的，原因何在？