

实验8 水中 COD_{Cr} 的测定

1. 目的要求

- (1) 掌握 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定化学需氧量的原理和方法；
- (2) 学会硫酸亚铁铵溶液的配制与标定；
- (3) 明确空白试验的目的。

2. 仪器和试剂

(1) 仪器名称

回流装置：磨口锥形瓶(250mL 或 500mL)回流冷凝器，加热装置，如右图所示。

(2) 试剂

① $c_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.2500\text{mol/L}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液：称取 105~110℃烘干 2h 并冷却的基准 0.6129g 溶于水中，转入 500mL 容量瓶稀释至刻度，摇匀。

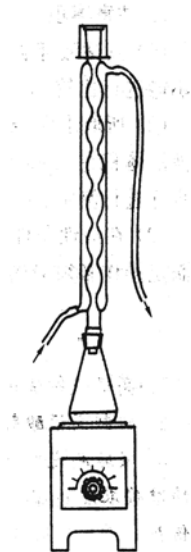
② 试亚铁灵指示剂：称取 1.485g 邻二氮菲 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.695g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中，稀释至 100mL。

③ $c_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = 0.1\text{mol/L}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液：称取 39.5g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于少量蒸馏水中，加 20mL 浓 H_2SO_4 ，冷却后稀释至 1000mL，摇匀。用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定。

移取 10.00mL $c_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.2500\text{mol/L}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液于锥形瓶中，加水稀释 110mL 左右，缓慢加入 20mL 浓 H_2SO_4 ，摇匀，冷却后，加 2~3 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵溶液滴定至溶液由黄色经蓝绿色到刚变红色即为终点。

取平行操作 3 份的数据，分别计算硫酸亚铁铵溶液的浓度，求其平均值。

④ $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液：在 500mL 浓 H_2SO_4 溶液中加入 5g Ag_2SO_4 ，不时搅动使其溶解。



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 COD 的回流装置

⑤ HgSO_4 : 固体

3. 测定步骤

(1) 取 20.00mL 混合均匀的水样(或适量水样稀释至 20.00mL)置于 250mL 磨口回流锥形瓶中, 准确加入 10.00mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液及几粒小玻璃珠(以防爆沸), 慢慢加入 30mL $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 连接磨口回流冷凝管, 加热回流 2h(自开始沸腾计时)。

注意事项:

① 回流过程中若溶液颜色变绿, 说明水样的化学需氧量太高, 需将水样适当稀释后重新测定。稀释时, 所需水样量不得少于 5mL。

② 水样中 Cl^- 含量超过 30mg/L 时, 应先把 0.4g HgSO_4 加入回流锥形瓶中。0.4g HgSO_4 可与 40g Cl^- 结合, 如取 20.00mL 水样, 最高可结合 2000mg/L Cl^- 浓度的水样。若 Cl^- 浓度较低, 亦可少加 HgSO_4 , 使 HgSO_4 与 Cl^- 的质量比为 10: 1。

(2) 冷却后, 用 90mL 水冲洗冷凝管壁, 取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140mL, 否则因酸度太大, 滴定终点不明显。加 3 滴试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色到红褐色即为终点, 记录消耗的体积为 V_1 。

(3) 测定水样的同时, 以 20.00mL 蒸馏水, 按同样操作步骤做空白试验, 记录滴定空白试验时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积为 V_0 。

注意事项:

(1) 在某些情况下, 所取水样体积在 10.0~50.0mL 范围时, 试剂的体积及浓度等应按下表进行相应调整。

取水样量和试剂用量表

| V_s/mL | 0.2500mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液/mL | $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液/mL | HgSO_4/g | 硫酸亚铁铵溶 液浓度/(mol/L) | 滴定前总 体积/mL |
|-----------------|--|---|--------------------------|-----------------------|---------------|
| 10.0 | 5.00 | 15 | 0.2 | 0.050 | 70 |
| 20.0 | 10.0 | 30 | 0.4 | 0.100 | 140 |
| 30.0 | 15.0 | 45 | 0.6 | 0.150 | 210 |

| | | | | | |
|------|------|----|-----|-------|-----|
| 40.0 | 20.0 | 60 | 0.8 | 0.200 | 280 |
| 50.0 | 25.0 | 75 | 1.0 | 0.250 | 350 |

(2) 水样加热后，溶液中重铬酸钾剩余量应为加入量的 1/5~4/5 为宜。

(3) 为了检验测定的正确性或测定技术，可用邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)做试验，1L水溶有 0.4251g纯邻苯二甲酸氢钾溶液，该溶液为 500mg/L的 COD_{Cr} 标准溶液。因 1 克邻苯二甲酸氢钾的理论 COD_{Cr} 为 1.176 克。

(4) COD_{Cr} 的测定结果应保留三位有效数字。

思考题

1. 高锰酸盐指数与化学需氧量有何区别？
2. 为什么要做空白试验？
3. 回流过程中，有时溶液颜色变为绿色，应如何处理？