|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验名称：高锰酸钾标准溶液的配制标定及水样中COD的测定 | | | |
| 成绩： | | | |
| 班级： | 姓名： | 学号： | 指导教师： |
| 实验时间：2023.6.9 | | 同组人： | |
| 1.实验目的 2.实验原理 3.实验仪器与材料 4.实验步骤 5.实验记录与结果 6.实验总结   1. **实验目的**   (1) 了解并掌握高锰酸钾标准溶液的配制及标定方法；  (2) 掌握KMnO4法测定天然水样COD的原理、滴定条件和操作步骤；  (3) 进一步掌握KMnO4法滴定操作技能。   1. **实验原理**   KMnO4试剂中常含有少量MnO2和其他杂质，配成的标准溶液易在杂质作用下分解；KMnO4是强氧化剂，易与水中的有机物、空气中的尘埃等还原性物质作用；KMnO4溶液还会自行分解。因此，KMnO4标准溶液不能直接配制。KMnO4的分解速度随溶液的pH值而改变，在中性溶液中分解很慢，Mn2+、MnO2和光照均能加速其分解。因此，配制与保存时必须使溶液保持中性，避光、防尘。这样，KMnO4的浓度才会比较稳定，但使用一段时间后仍需要定期标定。  一般用于标定KMnO4溶液浓度的基准物是Na2C2O4，因为Na2C2O4不含结晶水，性质稳定、容易提纯、操作简便。Na2C2O4标定KMnO4的反应如下：  2MnO4- + 5C2O42- + 16H+ ＝ 2Mn2+ + 10CO­2↑ + 8H2O  标定时，应从温度、酸度及催化剂等方面严格控制反应条件。滴定温度低于60℃，反应速度较慢；超过90℃，草酸按下式分解。  H2C2O4 ＝ CO2↑ + CO↑ + H2O  因此，滴定温度控制在75～85℃为宜。溶液酸度过低，会有部分MnO4-还原为MnO2；酸度过高，会促使H2C2O4分解。由于C1-离子有一定还原性，可能被MnO4-氧化，而HNO3又有一定氧化性，可能干扰MnO4-与还原物质的反应，故常用硫酸控制酸度。溶液的酸度约为0.5～1.0mol·L-1。反应是自动催化反应，反应开始速度较慢，随着反应的进行，不断产生Mn2+，而Mn2+的催化作用使反应速率加快。因此，滴定速度应先慢后快，尤其是开始滴定时，滴定速度一定要慢，在第一滴KMnO4紫红色没有褪去时，不要加入第二滴KMnO4溶液，否则过多的KMnO4溶液来不及和H2C2O4反应，而在热的酸性溶液中分解：  4MnO4- + 12H+ ＝ 4Mn2+ + 5O2↑ + 6H2O。  KMnO4本身具有紫红色，是―自身指示剂，因此，在滴定无色或浅色溶液时，不需要另外加指示剂，可利用KMnO4自身的颜色指示滴定终点。  化学耗氧量（COD）是指水样中可被高锰酸钾或重铬酸钾氧化的有机物的含量。化学耗氧量测定的常用方法为高锰酸钾法和重铬酸钾法，两者适用的范围有一些差异：两方法测定含量不同，而且测定对象也不同，CODCr主要针对废水，CODMn主要针对河流水和地表水。锰法主要在日本应用，中国一般在水厂和河流监测站应用，称为高锰酸盐指数。重铬酸钾法更准确些，但存在如下缺点：很费事，时间浪费，冷却水用自来水是浪费；催化剂硫酸银造成了很大的浪费；硫酸汞还有重铬酸钾造成的二次污染。  本实验为高锰酸钾法，其原理如下：在酸性（或碱性）条件下，高锰酸钾具有很高的氧化性，水溶液中多数的有机物都可以氧化，但反应过程相当复杂。为确保能够氧化的物质充分氧化，采用返滴定法，即加入过量的KMnO4处理样品，再用过量的Na2C2O4还原过量的KMnO4，再用KMnO4溶液滴至微红色为终点。当水样中含有C1-量较高（大于100mg）时，酸性氧化处理时氯离子也被高锰酸钾还原，导致结果偏高。为了避免这一干扰，可改在碱性溶液中氧化，然后再将溶液调成酸性，加入Na2C2O4，把MnO2和过量的KMnO4还原，再用KMnO4滴至微红色终点。在碱性溶液中进行氧化，虽然生成MnO2，但最后仍被还原成Mn2+，所以酸性溶液中和碱性溶液中所得的结果是相同的。尽管如此，由于碱性条件下高锰酸钾的氧化能力弱得多，由于实际样品的复杂性其结果的可靠性仍然存在一些问题，故标准方法采用酸性条件。同时，氧化温度与时间也会影响结果，一般分为：27℃4小时法；10分钟煮沸法，100℃30分钟法，本实验用10分钟煮沸法。若水样中含有 Fe2+，H2S（或S2-）等还原性离子，也会干扰测定，可在冷的水样中直接用KMnO4滴定至微红色后，再进行COD测定。   1. **实验仪器与材料**   仪器：台秤，分析天平，酸式滴定管，锥形瓶(250mL)，烧杯(100mL)，漏斗(6cm)，量筒(100mL)，棕色试剂瓶(1000mL)，50mL酸式滴定管；25.00mL移液管和1.00mL吸量管；250mL锥形瓶；250mL容量瓶。  材料：固体KMnO4(C.P.)，Na2C2O4(A.R.或G.R.)；3mol·L-1H2SO4溶液。0.02mol·L-1KMnO4标准溶液；市售30%H2O2样品；1mol·L-1MnSO4溶液(作催化剂用)。   1. **实验步骤**   (1) 0.01mol·L-1KMnO4标准溶液的配制  称取计算量的KMnO4溶于1000mL去离子水中，盖上表面皿，加热至沸并保持20～30min，随时加水补充蒸发损失。冷却后，在暗处放置7～10天，然后用玻璃棉过滤除去MnO2等杂质。滤液贮于洗净的棕色瓶中，摇匀，放置暗处保存。若溶液煮沸后在水浴上保持1h，冷却后过滤，则不必放置7～10天，可立即标定其浓度。  (2) 0.01mol·L-1KMnO4标准溶液浓度的标定  准确称取三份计算量（0.25-0.28g）范围内的Na2C2O4，各放入三只洗净的250mL锥形瓶中，加去离子水40mL及10mL的3mol·L-1的H2SO4，加热至75～85℃(瓶口开始冒热气)，趁热用待标定的KMnO4溶液进行滴定，滴定至溶液呈微红色，并半分钟内不褪色即为终点。平行测定3次。根据Na2C2O4的质量和消耗的KMnO4的体积，计算KMnO4标准溶液的准确浓度。  (3) 样品测定  取10.00ml水样于250ml锥形瓶中，用蒸馏水稀至100ml，加入10.00ml KMnO4标准溶液，5ml 1:3 H2SO4和几粒沸石，加热煮沸10分钟，立即加入10.00ml Na2C2O4溶液（此时应为无色，若仍为红色，再补加5.00ml），趁热用KMnO4溶液滴至微红色（30秒不变即可。若滴定温度低于60℃，应加热至60~80℃间进行滴定）。重复做两次并做二次空白（以蒸馏水取代样品，按同样操作进行）。  注：水样采集后，应加入硫酸使pH<2，抑制微生物繁殖，并尽快分析，若确有必要可在0-5度的环境中保存，但不宜超过两天。另外，根据水质污染情况，进行分析的水样体积可以适当变动10-100mL，洁净透明的水样体积可以大一些，污染严重、浑浊的水样体积需要小一些，并适当补加蒸馏水。 | | | |

(1.2.3.4 在做实验之前完成,5.6 在实验完成之后填写) 本报告共 页 第 页