

## 实验7 高锰酸盐指数的测定—酸性高锰酸钾法

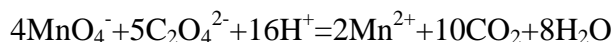
### 1. 目的要求

1. 学习用酸性KMnO<sub>4</sub>法测定高锰酸盐指数的原理和方法;
2. 掌握KMnO<sub>4</sub>溶液的配制与标定;
3. 理解水中COD<sub>Mn</sub>的意义。

### 2. 基本原理

水样在酸性条件下, KMnO<sub>4</sub>将水样中的某些有机物及还原性的物质氧化, 剩余的KMnO<sub>4</sub>用过量的Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>还原, 再以KMnO<sub>4</sub>标准溶液回滴过量的Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 根据加入过量的KMnO<sub>4</sub>和Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>标准溶液的量及最后KMnO<sub>4</sub>标准溶液的用量, 计算出高锰酸盐指数, 以O<sub>2</sub>mg/L表示。

其化学反应式如下:



此滴定过程示意图如下:

### 3. 仪器与试剂

#### (1) 仪器

万分之一的分析天平、棕色滴定管 25mL、滴定台、洗瓶、玻璃棒、烧杯、锥形瓶、试剂瓶、移液管、吸耳球、恒温水浴等。

#### (2) 试剂

- ① KMnO<sub>4</sub>;
- ② 基准Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;
- ③ (1+3)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

## 4. 内容与方法

### (1) $c_{1/5}\text{KMnO}_4 = 0.01\text{mol/L}$ $\text{KMnO}_4$ 溶液的配制与标定

配制: 称取 3.2g  $\text{KMnO}_4$ , 溶于 1200mL水中, 搅匀后, 加热煮沸使体积减少到约 1000mL, 放置过夜, 用G3 玻璃砂芯漏斗过滤后, 将滤液贮于棕色瓶中保存。将此溶液稀释 10 倍, 配制 $\text{KMnO}_4$ 溶液浓度为:  $c_{1/5}\text{KMnO}_4 = 0.01\text{mol/L}$ , 贮于棕色瓶中, 使用当天按下述方法进行标定, 并调节至  $c_{1/5}\text{KMnO}_4 = 0.0100\text{mol/L}$ 。

标定: 称取基准 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.1.3400g于烧杯中, 加水溶解后定量转移至 200mL容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液的浓度为:  $c_{1/2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.1000\text{mol/L}$ 。将此标准溶液稀释 10 倍, 配制 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液的浓度为:  $c_{1/2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.0100\text{mol/L}$ 。

将 50mL蒸馏水和 5mL(1+3) $\text{H}_2\text{SO}_4$ 依次加入 250mL锥形瓶中, 然后用移液管加入 10.00mL  $c_{1/2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.0100\text{mol/L}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液, 加热至 70~80℃, 用  $c_{1/5}\text{KMnO}_4 = 0.01\text{mol/L}$

$\text{KMnO}_4$ 溶液滴定至溶液由无色至刚刚出现浅红色为滴定终点。记录消耗 $\text{KMnO}_4$ 溶液的体积, 取平行操作 3 份的数据, 分别计算出标准溶液的浓度, 求其平均值, 并调节至  $c_{1/5}\text{KMnO}_4 = 0.0100\text{mol/L}$ 。

### (2) 水样 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的测定

① 取 100mL 充分混匀的水样(若水样有机物含量较高, 可取适量水样以蒸馏水稀释至 100mL)置于锥形瓶中。

② 5mL(1+3) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 摇匀。

① 用滴定管加入 10.00mL  $c_{1/5}\text{KMnO}_4 = 0.0100\text{mol/L}$   $\text{KMnO}_4$ 溶液, 摇匀, 立即放入沸水浴中加热 30min(从水浴重新沸腾起计时)。沸水浴液面要高于瓶内溶液的液面。如加热过程中红色明显减退, 需将水样稀释后重做。

② 取下锥形瓶, 趁热加入 10.00mL  $c_{1/2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.0100\text{mol/L}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶

液，摇匀。立即用  $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.0100\text{mol/L}$   $\text{KMnO}_4$  溶液滴定至微红色，记录  $\text{KMnO}_4$  溶液的用量  $V_1$ 。

③ 在滴定至终点后的水样中，趁热加入  $10.00\text{mL}$   $c_{1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.0100\text{mol/L}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液，摇匀。立即用  $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.0100\text{mol/L}$   $\text{KMnO}_4$  溶液滴定至微红色，记录  $\text{KMnO}_4$  溶液的用量  $V_2$ 。

如  $\text{KMnO}_4$  溶液浓度为准确的  $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.0100\text{mol/L}$ ，滴定时用量应为  $10.00\text{mL}$ ，否则按下式求得  $\text{KMnO}_4$  溶液的校正系数。

$$K = \frac{10.00}{V_2}$$

④ 如水样用蒸馏水稀释时，应同时另取  $100\text{mL}$  蒸馏水，按步骤①~④进行空白滴定，记录消耗溶液的体积为  $V_0$ 。取平行操作 3 份的数据，求其浓度的平均值及相对偏差。

## 五、数据处理

水样不经稀释：

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = \frac{[(10 + V_1)K - 10] \times c_{1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 8 \times 1000}{100} \quad (\text{O}_2, \text{mg/L})$$

如果水样用蒸馏水稀释，可用下式计算：

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = \frac{\{[(10 + V_1)K - 10] - [(10 + V_0)K - 10]f\} \times c_{1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 8 \times 1000}{V_s} \quad (\text{O}_2, \text{mg/L})$$

式中  $V_s$  为水样体积(mL)； $f$  为稀释水样时蒸馏水和溶液总体积的比值。

**注意事项：**

① 高锰酸钾法是条件实验，测定应严格按照规定条件进行操作，否则实验结果不能进行比较。

② 所取水样，要求在测定中回滴过量的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标准溶液时所消耗  $\text{KMnO}_4$  溶液的体积在  $4\sim 6\text{mL}$  左右，如果所消耗体积过大或过小，都需要重新再取适量的水样进

行测定。

## 思考题

1. 配制 $\text{KMnO}_4$ 溶液时，为什么要把其溶液煮沸、放置及过滤？
1. 实验测定步骤⑤，若 $\text{KMnO}_4$ 溶液消耗为 10.50mL，试计算 $\text{KMnO}_4$ 溶液的准确浓度  $c_{1/5\text{KMnO}_4}$ 。不计算高锰酸钾溶液的校正系数K，如何计算水样中 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的值。
2. 在高锰酸盐指数的实际测定中，往往引入 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液的校正系数K，简述它的测定方法。说明K与 $\text{KMnO}_4$ 标准的溶液浓度  $c_{1/5\text{KMnO}_4}$  之间的关系。
3. 如果水样中 $\text{Cl}^-$ 的浓度大于 300mg/L时，干扰测定，应如何测定可防止干扰？