



第一部分 环境监测综合实验

实验一 水体硬度的测定（EDTA 法）

一、实验目的

- （1）学习 EDTA 法测定水体中钙、镁离子的原理。
- （2）掌握 EDTA 滴定法的操作和钙、镁离子含量的计算。
- （3）了解水样的采集及处理。

二、实验原理

总硬度是指钙、镁离子的总量。在 $\text{pH} = 10$ 时，EDTA 能与钙和镁离子形成稳定的配合物。用铬黑 T 作指示剂，与钙离子和镁离子络合生成紫红色或紫色溶液。由于 EDTA 与钙和镁离子形成的络合物其稳定性比铬黑 T 与镁和镁离子形成的配合物的稳定性强，所以滴定过程中，游离的钙和镁离子首先与 EDTA 溶液反应，而跟指示剂络合的钙和镁离子随后与 EDTA 溶液反应，到达终点时溶液的颜色由紫色变为天蓝色。本实验适用于地下水和地面水的测定，不适用于含盐量高的水，如海水的测定。

三、实验仪器与试剂

1. 仪器

- （1）50 mL 滴定管（分刻度至 0.10 mL）。
- （2）恒温干燥箱。
- （3）电炉。

2. 试剂

（1）缓冲溶液（ $\text{pH} = 10$ ）：精密称取 16.9 g 氯化铵（ NH_4Cl ）和 1.25 g EDTA 二钠镁（ $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$ ），溶解于 143 mL 浓氨水中，再用去离子水定容至 250 mL。

（2）EDTA 二钠标准溶液（10 mmol/L）：取一份 EDTA 二钠二水合物（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）于烘箱内 80°C 干燥 2 h，取出，置干燥器中冷却至室温。精密称取 1.862 g 溶解于少量去离子水中，移入容量瓶中用去离子水定容至 500 mL，摇匀并盛放于聚乙烯瓶内，定期校对其浓度。

(3) 钙标准溶液 (10 mmol/L): 精密称取 1.001 g 事先在 150℃干燥 2 h 并在干燥器内冷却至室温的碳酸钙 (CaCO_3), 放入 500 mL 锥形瓶中, 用少量的去离子水湿润, 然后逐滴加入 4 mol/L 盐酸至碳酸钙完全溶解 (切勿滴入过量的酸)。加入 200 mL 水, 煮沸数分钟以赶除二氧化碳, 待冷至室温后, 加入数滴 0.1% 甲基红乙醇溶液, 并逐滴加入 3 mol/L 氨水至溶液变成橙色, 将溶液转移至容量瓶中定容至 1 000 mL。此溶液 1.00 mL 含 0.400 8 mg (0.01 mmol) 钙。

(4) 铬黑 T 指示剂: 称取 0.5 g 铬黑 T, 溶于 100 mL 三乙醇胺 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$] 并盛放在棕色瓶内 (为了减少溶液的黏性, 常以不超过 25 mL 的乙醇代替三乙醇胺)。

(5) 铬黑 T 指示剂干粉: 称取 0.5 g 铬黑 T 与 100 g 氯化钠充分混合, 研磨并过 40 ~ 50 目筛, 然后盛放在棕色瓶中, 紧塞, 待用。

(6) 0.1% 甲基红乙醇溶液: 精密称取 0.1 g 甲基红, 溶于少量的 60% 乙醇, 并定容至 100 mL。

(7) 浓氨水 (28%)。

(8) 3 mol/L 氨水: 准确量取 20.3 mL 浓氨水, 用水稀释至 100 mL。

(9) 氢氧化钠溶液 (2 mol/L): 称取 8 g 氢氧化钠, 溶于 100 mL 新鲜蒸馏水中, 盛放于聚乙烯瓶内, 以避免空气中二氧化碳的污染。

(10) 氰化钠 (NaCN)。

(11) 三乙醇胺 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$]。

3. 材 料

自来水或井水或江、河、湖等地面水 (采集自来水或有抽水设备的井水时, 应先放水数分钟再取样; 采集无抽水设备的井水或江、河、湖等地面水时, 应采集水面下 20 ~ 30 cm 处的水样。水样采集于聚乙烯瓶内, 并于 24 h 内完成测定, 否则, 每升水样中应加 2 mL 浓硝酸作保存剂使 pH 值降至 1.5 左右)。

四、实验步骤

1. EDTA 溶液的标定

量取 20.0 mL 钙标准溶液, 加水稀释至 50 mL, 按实验步骤 3 来标定配制好的 EDTA 二钠溶液, 并按下式: $c_1 = c_{\text{Ca}}V_{\text{Ca}}/V_1$ 计算 EDTA 二钠溶液的浓度 c_1 (mmol/L) (c_{Ca} 为钙标准溶液的浓度, V_{Ca} 为钙标准溶液的体积, V_1 为标定中消耗的 EDTA 二钠溶液体积)。

2. 水样的处理

一般样品不需预处理, 若样品中存在大量微小颗粒物, 则需用 0.45 μm 水系滤膜过滤; 若试样中钙和镁离子的总量超出 3.6 mmol/L 时, 应稀释至低于此浓度, 记录稀释因子 F; 若试样经过酸化保存, 则要用 2 mol/L 氢氧化钠溶液中和, 计算结果时, 应考虑由于加酸或碱

而产生的稀释因子。

3. 水样硬度的测定

吸取水样 50.0 mL，移入 250 mL 锥形瓶中，加入 4 mL 缓冲溶液，2~4 滴铬黑 T 指示剂（或 50~100 mg 指示剂干粉），此时溶液应呈紫红或紫色，pH 值为 10.0 ± 0.1 。立即用 10 mmol/L EDTA 二钠标准溶液滴定至溶液由紫红或紫色转变为天蓝色即为终点，整个滴定过程控制在 5 min 内完成，记录消耗 EDTA 二钠溶液的体积。

五、结果与讨论

1. 结果与计算

(1) EDTA 二钠溶液的浓度 c_1 (mmol/L) 用下式计算。

$$c_1 = c_2 \times \frac{V_2}{V_1}$$

式中： c_2 ——钙标准溶液的浓度，mmol/L；

V_2 ——钙标准溶液的体积，mL；

V_1 ——标定中消耗的 EDTA 二钠溶液体积，mL。

(2) 钙和镁总量 c_0 (mmol/L)用下式计算。

$$c_0 = c_1 \times \frac{V_1}{V_0}$$

式中： c_1 ——EDTA 二钠溶液浓度，mmol/L；

V_1 ——滴定中消耗 EDTA 二钠溶液的体积，mL；

V_0 ——试样体积，mL。

如试样经过稀释，采用稀释因子 F 修正计算。

(3) 硬度的计算。

1 mmol/L 的钙镁总量相当于 100.1 mg/L 以 CaCO_3 表示的硬度。

2. 注意事项

(1) 为防止产生沉淀，当水样中加入缓冲溶液和铬黑 T 指示剂，溶液呈紫红色时，应立即进行滴定，且刚开始滴定速度宜稍快，接近终点时应稍慢，并充分振摇，最好每滴间隔 2~3 s。

(2) 若水样中含铁 铝等干扰测定时，可加 250 mg 氰化钠或 (1+1) 三乙醇胺 1~3 mL 加以掩蔽。

(3) 若水样中含有少量的锌离子，取样后可加 0.5 mL β -氨基乙硫醇加以掩蔽，若锌含量高，则另测锌含量，最后从总硬度中减去。

(4) 水样含正磷酸盐超出 1 mg/L，在滴定的 pH 值条件下会使钙生产沉淀。如滴定速度

太慢或钙含量超出 100 mg/L 会析出正磷酸钙沉淀，影响测定。

(5) 氰化钠是剧毒品，取用和处置时须谨慎小心，含氰化钠的溶液不可酸化。

3. 思考题

(1) 简述水质总硬度的定义。

(2) 在测定水质总硬度时，哪些离子可能会对结果造成较大的干扰？

(2) 用 EDTA 二钠标准溶液滴定水样时，从开始至滴定终点出现哪些颜色变化？

实验二 水体中氨氮的测定

一、实验目的

- (1) 学习可见分光光度计的使用方法。
- (2) 掌握分光光度法测定水中氨氮的原理及方法。
- (3) 了解水样的处理及氨氮含量的计算方法。

二、实验原理

以游离态的氨或铵离子等形式存在的氨氮与碘化汞和碘化钾的碱性溶液反应生成淡红棕色胶态化合物，该络合物在较宽的波长内具有强烈吸收，其吸光度与氨氮含量成正比，在波长 420 nm 处测量吸光度。适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氨氮的测定。

三、实验仪器与试剂

1. 仪 器

- (1) 可见分光光度计。
- (2) 氨氮蒸馏装置：由 500 mL 凯式烧瓶（蒸馏烧瓶）、氮球、直形冷凝管和导管组成，冷凝管末端可连接一段适当长度的滴管，使出口尖端浸入吸收液液面下。
- (3) 具塞比色管（50 mL）。
- (4) 纯水器。
- (5) pH 计。

2. 试 剂

- (1) 无氨水（用市售纯水器直接制备）。
- (2) 轻质氧化镁（MgO）：不含碳酸盐，于 500 °C 下加热氧化镁，以除去碳酸盐。
- (3) 盐酸（ $\rho = 1.18 \text{ g/mL}$ ）。
- (4) 纳氏试剂[碘化汞-碘化钾-氢氧化钠（ HgI_2 -KI-NaOH）溶液]：称取 16.0 g 氢氧化钠（NaOH），溶于 50 mL 水中，冷至室温。称取 7.0 g 碘化钾（KI）和 10.0 g 碘化汞（ HgI_2 ），溶于水中，在搅拌下，将溶液缓慢加入到上述 50 mL 氢氧化钠溶液中，再用水稀释至 100 mL 即得。溶液保存于聚乙烯瓶内盖紧，暗处存放。
- (5) 酒石酸钾钠溶液（ $\rho = 500 \text{ g/L}$ ）：称取 50.0 g 酒石酸钾钠（ $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ），溶

解于 100 mL 水中，加热煮沸以排除氨，待冷却后再补加水至 100 mL。

(6) 硫代硫酸钠溶液 ($\rho = 3.5 \text{ g/L}$): 称取 3.5 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 加水溶解并定容至 1 L。

(7) 硫酸锌溶液 ($\rho = 100 \text{ g/L}$): 称取 10.0 g 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 加水溶解并定容至 100 mL。

(8) 氢氧化钠溶液 ($\rho = 250 \text{ g/L}$): 称取 25 g 氢氧化钠, 加水溶解并稀释至 100 mL。

(9) 氢氧化钠溶液 ($c = 1 \text{ mol/L}$): 称取 4 g 氢氧化钠, 加水溶解并稀释至 100 mL。

(10) 盐酸溶液 ($c = 1 \text{ mol/L}$): 量取 8.5 mL 盐酸 ($\rho = 1.18 \text{ g/mL}$), 加水定容至 100 mL。

(11) 硼酸 (H_3BO_3) 溶液 ($\rho = 20 \text{ g/L}$): 称取 20 g 硼酸溶于水, 并稀释至 1 L。

(12) 溴百里酚蓝指示剂 ($\rho = 0.5 \text{ g/L}$): 称取 0.05 g 溴百里酚蓝, 溶于 50 mL 水中, 加入 10 mL 无水乙醇, 再用水定容至 100 mL。

(13) 淀粉-碘化钾试纸: 称取 1.5 g 可溶性淀粉于烧杯中, 用少量水调成糊状, 加入 200 mL 沸水, 搅拌混匀放冷。加 0.50 g 碘化钾 (KI) 和 0.50 g 碳酸钠 (Na_2CO_3), 用水稀释至 250 mL。将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 于棕色瓶中密封保存。

(14) 氨氮标准溶液。

① 氨氮标准贮备溶液 ($\rho_{\text{N}} = 1000 \text{ }\mu\text{g/mL}$): 称取 3.8190 g 氯化铵, 加水溶解, 并定容至 1 L, $2\text{ }^\circ\text{C} \sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 保存。

② 氨氮标准工作溶液 ($\rho_{\text{N}} = 10 \text{ }\mu\text{g/mL}$): 吸取 5.00 mL 氨氮标准贮备溶液 ($\rho_{\text{N}} = 1000 \text{ }\mu\text{g/mL}$), 加水定容至 500 mL, 临用时现配。

(15) NH_4Cl (优级纯, 于 $100\text{ }^\circ\text{C} \sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h)。

3. 材 料

水样 (装于聚乙烯瓶或玻璃瓶内, 24 h 内完成分析, 或加硫酸使水样酸化至 $\text{pH} < 2$, $2 \sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下可保存 7 天)。

四、实验步骤

1. 水样的预处理

(1) 除余氯: 加入硫代硫酸钠溶液去除水样中的余氯 (每加 0.5 mL 可去除 0.25 mg 余氯), 再用淀粉-碘化钾试纸检验余氯是否除尽;

(2) 絮凝沉淀: 取 100 mL 水样, 加入 1 mL 硫酸锌溶液和 0.1 mL \sim 0.2 mL 氢氧化钠溶液 ($\rho = 250 \text{ g/L}$), 调节 pH 值约为 10.0, 混匀, 放置使之沉淀, 倾取上清液分析。

(3) 预蒸馏: 将 50 mL 硼酸溶液移入接收瓶内, 确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250 mL 水样, 移入烧瓶中, 加几滴溴百里酚蓝指示剂, 必要时, 用氢氧化钠溶液 ($c = 1 \text{ mol/L}$) 或盐酸溶液 ($c = 1 \text{ mol/L}$) 调整 pH 值至 6.0 (指示剂呈黄色) \sim 7.4 (指示剂呈蓝色) 之间, 加入 0.25 g 轻质氧化镁及数粒玻璃珠, 立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏, 使馏出液速率约为 10 mL/min , 待馏出液达 200 mL 时, 停止蒸馏, 加水定容至 250 mL。

2. 校准曲线的绘制

取 8 个洁净的 50 mL 比色管，分别加入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 和 10.00 mL 氨氮标准工作溶液，使其所对应的氨氮含量分别为 0.0 μg、5.0 μg、10.0 μg、20.0 μg、40.0 μg、60.0 μg、80.0 μg 和 100 μg，加水至标线。加入 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液，摇匀，再加入 1.5 mL 纳氏试剂摇匀。放置 10 min 后，在波长 420 nm 下，以水作参比，测量吸光度。以空白校正后的吸光度为纵坐标，以其对应的氨氮含量 (μg) 为横坐标，绘制校准曲线。

3. 样品测定

- (1) 清洁水样：直接取 50 mL，按与校准曲线相同的步骤测量吸光度；
- (2) 有悬浮物或色度干扰的水样：取经预处理的水样 50 mL（若水样中氨氮度超过 2 mg/L，可适当少取水样体积），按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

4. 空白试验

用水代替水样，按与样品相同的步骤进行前处理和测定。

五、实验结果与讨论

1. 结果的计算

由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，从校准曲线上查得氨氮含量(mg)：

$$\rho_N = \frac{(A_s - A_b - a)}{b \times V}$$

式中： ρ_N ——水样中氨氮的质量浓度（以 N 计），mg/L；

A_s ——水样的吸光度；

A_b ——空白试验的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

V ——水样体积（mL）。

2. 注意事项

- (1) 根据待测样品的质量浓度合适的比色皿；
- (2) 经蒸馏或在酸性条件下煮沸方法预处理的水样，须加一定量氢氧化钠溶液（ $c = 1 \text{ mol/L}$ ），调节水样至中性，用水稀释至 50 mL，再按与校准曲线相同的步骤测量吸光度。

3. 思考题

- (1) 如何配制纳氏试剂，需注意哪些问题？
- (2) 本实验对纯水的要求比较高，实验中纯水的制备有哪些方法？
- (3) 对于比较脏的地表水、饮用水和废水的水样，可进行哪些预处理？

实验三 水体中化学需氧量 (COD_{cr}) 的测定

一、实验目的

- (1) 学习 COD_{cr} 水样的采样及保存。
- (2) 掌握化学需氧量测定的方法和原理。
- (3) 了解滴定管的正确使用方法。

二、实验原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，用一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，根据重铬酸钾的量换算成水样中还原性物质消耗氧的质量浓度。

在酸性重铬酸钾条件下，芳烃及吡啶难以被氧化，其氧化率较低。在硫酸银催化作用下，直链脂肪族化合物可有效地被氧化。无极还原性物质如亚硝酸盐、硫化物和二价铁盐等将使测定结果增大，其需氧量也是 COD_{cr} 的一部分。

三、实验仪器与试剂

1. 仪 器

- (1) 回流装置：带有 250 mL 磨口锥形瓶的全玻璃回流装置，也可选用水冷或风冷全玻璃回流装置，其他等效冷凝回流装置亦可。
- (2) 加热装置：电炉或其他等效消解装置。
- (3) 酸式滴定管：25 mL 或 50 mL。
- (4) 分析天平：感量为 0.0001 g。

2. 试 剂

- (1) 硫酸 (H₂SO₄)： $\rho = 1.84$ g/mL，优级纯。
- (2) 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)：基准试剂，取适量重铬酸钾在 105 °C 烘箱中干燥 2 h 至恒重。
- (3) 硫酸银 (Ag₂SO₄)，化学纯。
- (4) 硫酸汞 (HgSO₄)，化学纯。
- (5) 硫酸亚铁铵[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O]，化学纯。
- (6) 硫酸溶液 (1+9)。

(7) 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 化学纯。

(8) 硫酸银-硫酸试剂: 称取 10 g 硫酸银, 加入到 1 L 硫酸 ($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$) 中, 放置 1 ~ 2 天使之溶解并混匀, 使用前小心摇动。

(9) 重铬酸钾标准溶液, $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250 \text{ mol/L}$: 称取 12.258 g 在 105°C 干燥 2 h 后的重铬酸钾, 加水溶解, 并稀释至 1000 mL。

(10) 重铬酸钾标准溶液, $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250 \text{ mol/L}$: 将浓度 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250 \text{ mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液稀释 10 倍而成。

(11) 硫酸亚铁铵标准溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.05 \text{ mol/L}$: 称取 19.5 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 加水溶解, 加入 10 mL 硫酸 ($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$), 待其溶液冷却后稀释至 1 L。用浓度为 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.250 \text{ mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液准确标定此溶液

浓度。

(12) 硫酸亚铁铵标准溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.005 \text{ mol/L}$: 将浓度 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.05 \text{ mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准溶液稀释 10 倍, 用浓度为 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250 \text{ mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液标定。

(13) 邻苯二甲酸氢钾标准溶液, $c(\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4) = 2.0824 \text{ mmol/L}$: 称取事先于 105°C 时干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 0.4251 g 溶于水, 并稀释至 1000 mL, 混匀。以重铬酸钾为氧化剂, 将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD_{cr} 值为 1.1768 氧/克(指 1 g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176 g), 故该标准溶液的理论 COD_{cr} 值为 500 mg/L。

(14) 试亚铁灵指示剂溶液 (1,10-菲绕啉指示剂溶液): 称取 0.7 g 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 50 mL 的水中, 加入 1.5 g 1,10-菲统啉, 搅拌至溶解, 加水稀释至 100 mL。

四、实验步骤

1. 样品采集和处理

水样要采集于玻璃瓶中, 应尽快分析。如不能立即分析时, 应加入硫酸使 $\text{pH} < 2$, 于 4°C 下保存, 但保存时间不多于 5 天。采集水样的体积不得少于 100 mL。将水样充分摇匀, 取出 20.0 mL 作为试样。

2. 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的标定

取 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液 ($c = 0.250 \text{ mol/L}$) 置于锥形瓶中, 用水稀释至约 50 mL, 缓慢加入 15 mL 硫酸 ($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$), 混匀, 冷却后加 3 滴 (约 0.15 mL) 试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液 [$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.05 \text{ mol/L}$ 或 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.005 \text{ mol/L}$] 滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录下硫酸亚铁铵的消耗量 $V(\text{mL})$ 。

3. 对于 COD_{cr} 值小于 50 mg / L 水样的测定

① 取 10 mL 水样至于锥形瓶中，依次加入硫酸汞溶液、重铬酸钾标准溶液 $[c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.0250 \text{ mol/L}]$ 5.00 mL 和几颗防爆沸玻璃珠，摇匀。硫酸汞溶液按质量比 $m[\text{HgSO}_4]: m[\text{Cl}^-] \geq 20:1$ 的比例加入，最大加入量为 2 mL。将锥形瓶连接到回流装置冷凝管下端，从冷凝管上端缓慢加入 15 mL 硫酸银-硫酸溶液，以防止低沸点有机物的逸出，不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起保持微沸回流 2 h。若为水冷装置，应在加入硫酸银-硫酸溶液之前通入冷凝水。回流并冷却后，自冷凝管上端加入 45 mL 水冲洗冷凝管，取下锥形瓶。溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液，用硫酸亚铁铵标准溶液 ($c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.005 \text{ mol/L}$) 滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积 V_1 。样品浓度低时，取样体积可适当增加，同时其他试剂量也应按比例增加。

② 空白试验，按实验步骤①的方法，以 10.0 mL 蒸馏水代替水样进行空白试验，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数 V_0 。

4. 对于 COD 值大于 50 mg / L 水样的测定

① 取 10 mL 水样至于锥形瓶中，依次加入硫酸汞溶液、重铬酸钾标准溶液 ($c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.250 \text{ mol/L}$) 5.00 mL 和几颗防爆沸玻璃珠，摇匀。硫酸汞溶液按质量比 $m[\text{HgSO}_4]: m[\text{Cl}^-] \geq 20:1$ 的比例加入，最大加入量为 2 mL。将锥形瓶连接到回流装置冷凝管下端，从冷凝管上端缓慢加入 15 mL 硫酸银-硫酸溶液，以防止低沸点有机物的逸出，不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起保持微沸回流 2 h。若为水冷装置，应在加入硫酸银-硫酸溶液之前通入冷凝水。回流并冷却后，自冷凝管上端加入 45 mL 水冲洗冷凝管，取下锥形瓶。待溶液冷却至室温后，加入 3 滴试亚铁灵指示剂溶液，用硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.05 \text{ mol/L}\}$ 滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积 V_1 。

② 空白试验，按实验步骤 4 中①的方法，以 10.0 mL 蒸馏水代替水样进行空白试验，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数 V_0 。

五、实验结果与讨论

1. 结果与计算

(1) 硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的计算：

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = \frac{10.00 \times 0.250}{V} = \frac{2.50}{V}$$

式中：V——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的毫升数。

(2) 以 mg/L 计的水样化学需氧量，计算公式如下：

$$\rho = \frac{c(V_0 - V_1) \times 8000}{V_2} \times f$$

式中：c——硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度，mol/L；

V_0 ——空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——水样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——加热回流时所取水样的体积, mL;

F ——样品稀释倍数;

8 000—— $1/4 O_2$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

当水样 COD_{cr} 测定结果小于 100 mg/L 时保留至整数位;当测定结果大于或等于 100 mg/L 时保留三位有效数字。

2. 注意事项

(1) 无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物及二价铁盐均干扰实验结果, 使结果增大, 但将其需氧量作为水样 COD_{cr} 值的一部分是可以接受的。该实验的主要干扰物为氯化物, 可加入硫酸汞来除去, 经回流后, 氯离子可与硫酸汞结合成可溶性的氯汞络合物。

(2) 消解时应使溶液缓慢沸腾, 不宜爆沸。如出现爆沸, 说明溶液中出现局部过热, 会导致测定结果有误。爆沸的原因可能是加热过于激烈, 或是防爆沸玻璃珠的效果不好。

(3) 试亚铁灵指示剂的加入量虽然不影响临界点, 但应该尽量一致。当溶液的颜色先变为蓝绿色再变到红褐色即达到终点, 几分钟后可能还会重现蓝绿色。

3. 思考题

(1) 为什么实验要对硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定, 如何标定?

(2) COD_{cr} 的实验为什么不需要做校准曲线, 它的计算公式中有那些变量?