

酸性高锰酸钾滴定法测定高锰酸盐指数实验影响因素探讨

Measurement of Permanganate Index by Acid Potassium Permanganate Titration Method

喻俊¹ 龚存²

Jun Yu¹ Cun Gong²

1. 光大城乡再生能源(钟祥)有限公司 中国·湖北 荆门 448000

2. 荆门市咏泉水质检测有限公司 中国·湖北 荆门 448000

1. Everbright Urban and Rural Renewable Energy (Zhongxiang) Co., Ltd., Jingmen, Hubei, 448000, China

2. Jingmen Yongquan Water Quality Testing Co., Ltd., Jingmen, Hubei, 448000, China

摘要: 酸性高锰酸钾滴定法测定水质高锰酸盐指数实验影响因素较多, 结合标准样品、水样的比对实验, 通过水样酸度、样品是否加盖加热、水浴加热时间、空白影响、滴定温度等方面进行分析探讨, 总结出能提高实验准确度的反应条件。

Abstract: Acid permanganate potassium titration method to determine water quality permanganate index experiment influence more factors, this paper combined with standard samples, water samples of the experiment, through the water sample acidity, sample with heating, water bath heating time, blank influence, titration temperature analysis, summarizes the results can improve the experimental accuracy of reaction conditions.

关键词: 水样酸度; 水浴加热时间; 空白影响; 滴定温度

Keywords: water sample acidity; water bath heating time; blank effect; titration temperature.

DOI: 10.12346/eped.v1i2.7043

1 引言

水体耗氧量有两种表示方法: 化学需氧量和高锰酸盐指数。化学需氧量 COD (Chemical Oxygen Demand) 是以化学方法测量水样中需要被氧化的还原性物质的量。废水、废水处理厂出水 and 受污染的水中, 能被强氧化剂氧化的物质(一般为有机物)的氧当量。在河流污染和工业废水性质的研究以及废水处理厂的运行管理中, 它是一个重要的而且能较快测定的有机物污染参数, 常以符号 COD 表示。水样在一定条件下, 以氧化 1 升水样中还原性物质所消耗的氧化剂的量为指标, 折算成每升水样全部被氧化后, 需要的氧的毫克数, 以 mg/L 表示, 它反映了水中受还原性物质污染的程度。该指标也作为有机物相对含量的综合指标之一。高锰酸盐指数是反映水体中有机和无机可氧化物质污染的常用指标, 表示单位是氧的毫克/升 (mg/L)。高锰酸盐指数简称为 CODMn, 定义为: 在一定条件下, 用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机还原性物质, 由消耗的高锰酸

钾的量计算相当的氧量, 以氧的 mg/L 来表示。它是反映水体中有机和无机可氧化物质污染的常用指标。在规定的条件下, 许多有机物只能部分地被氧化, 易挥发的有机物不包含在测定值之中。

二者方法不同: 高锰酸盐指数的测定中过量的高锰酸钾用草酸钠还原并过量, 然后再用高锰酸钾回滴过量的草酸钠, 而化学需氧量的测定中使用硫酸亚铁铵进行标定过量的重铬酸钾: 一般情况下, 重铬酸钾法的氧化率可达 90%, 而高锰酸钾的氧化率为 50% 左右, 故化学需氧量数量上大于高锰酸盐指数。

两者的应用不同: 化学需氧量主要用于工业废水, 以重铬酸钾为氧化剂, 氧化性较高锰酸钾强; 国际标准化组织 (ISO) 建议高锰酸钾法仅限于测定地表水、饮用水和生活污水, 不适用于工业废水。

按测定溶液的介质不同, 高锰酸钾滴定法分为酸性高锰酸钾滴定法和碱性高锰酸钾滴定法。碱性高锰酸钾法常用于

【作者简介】喻俊 (1989-), 男, 中国湖北随州人, 本科, 助理工程师, 从事环境化学研究。

测定氯离子含量较高(超过 300 mg/L)的水样,而酸性高锰酸钾滴定法适用于氯离子含量不超过 300 mg/L 的水样^[1]。由于本实验室业务范围涉及到的水样氯离子含量通常不超过 300 mg/L,因此酸性高锰酸钾滴定法在本实验室应用居多,本文就酸性高锰酸钾实验中的实践经验对其影响因素作探讨。

高锰酸盐指数是水质常规监测中较难准确测定的项目之一,诸多因素影响实验的准确度,在长期实验中,我们总结了在实际操作过程中影响实验准确度的一些因素:水样酸度、样品是否加盖加热、水浴加热时间、空白值、滴定温度等。如果在实验中把这些条件调整到合适状态,酸性高锰酸钾滴定法测定高锰酸盐指数实验是可以获得比较理想的准确度的。下面,我们结合实验对这些影响因素进行分析。

2 实验部分

①样品准备。根据水环境监测规范地表水采样要求,采集湖北省荆门市城市水务集团有限公司水源地总干渠的水样,作为本次实验的样品。同时,从国家环保部购得高锰酸盐指数标准样品,样品保证值为 3.42 ± 0.27 mg/L 作为参照样品。

②实验仪器。DZKW-8 水浴锅一台,250 mL 锥形瓶若干,多工计时器一个,50 mL 酸式滴定管一支,表面皿若干,量程为 0-100℃ 温度计一支。

③实验方法和试剂配制参照 GB/T 11892—89^[2]。

3 样品结果分析

用 GB/T 11892-89^[2] 测定标准样品及水样结果。

实验表明,水样和标准样品中的高锰酸盐指数测定值相对标准偏差都符合实验室质控要求,且标准样品测定结果在保证值范围内。由于质控实验频率较高,从实验成本角度考虑,可以水样测定结果的平均值作为以下实验的参考值^[3]。

4 结果分析与讨论

4.1 水样酸度对实验结果的影响

以优级纯浓硫酸与超纯水以 1 : 3 比例混合后加热至沸

腾,趁热滴入少许 0.1000 mol/L 高锰酸钾溶液至溶液呈微红色,冷却至室温,即配置成 H₂SO₄。选用 4 只处理过的锥形瓶,分别用 100 mL 单标线吸量管量取总干渠水样 100 mL,分别加入 H₂SO₄ (1+3) 溶液 3 mL、5 mL、6 mL、8 mL 后,按 GB/T 11892-89^[2] 操作步骤,各加入 10 mL 0.0100 0mol/L 的高锰酸钾溶液,水浴加热 30 min 后加 0.01000 mol/L 草酸钠溶液 10 mL,用 0.01000 mol/L 高锰酸钾溶液滴定,测定结果见表 2。

表 2 表明,在其他实验条件相同的情况下,水样高锰酸盐指数测定值随水样酸度的增大而增大,即随着 H₂SO₄ (1+3) 溶液加入量的增加,水样高锰酸盐指数的测定值随之增加。其中当加入 5 mL H₂SO₄ (1+3) 溶液时,水样高锰酸盐指数测定结果最接近参考值 2.1。实验中,酸性高锰酸钾滴定法的反应方程式是 $4\text{MnO}_4^- + 5\text{C}(\text{有机物}) + 12\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + 5\text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。酸度增加,会促进高锰酸钾的分解反应。酸度降低,会减少高锰酸钾的分解。因此,实验时要严格控制水样酸度,可以用 5 mL 单标线吸量管准确的加入 5 mL 的 H₂SO₄ (1+3) 溶液,以保证实验结果的准确度。

4.2 水浴加热过程中是否加盖对实验的影响

在以往的高锰酸盐指数实验中,在水样经过酸化、加入高锰酸钾溶液后进行水浴加热时,大部分情况下锥形瓶都是不加盖进行的。但是在常规高锰酸盐指数质控实验中,我们发现质控样的测定结果出现系统性的偏低。经过多方查证资料,我们发现测定结果偏低的情况可能跟水浴加热时水样反应温度不够有关。关于水浴加热时,锥形瓶是否需要加盖子这个问题,GB/T 11892—89^[2] 酸性高锰酸钾滴定法没有明确规定。由于不同实验室的环境条件有所差异,应结合实验室实际情况来进行。为此,本实验室以总干渠水样为参考,准备了 6 个 100 mL 水样(总干渠),将其分为两组,每组三个平行水样,在水浴加热过程中,一组水样不加表面皿;同时,另外一组水样加表面皿加热。在水浴加热过程中用温度计对两组水样的温度进行测定。其他操作步骤均按照 GB/T 11892—89^[2] 进行。两组水样的高锰酸盐指数最终测定结果见表 3。

表 1 标准样品及水样结果

样品	COD _{Mn} (mg/L)			算术平均值 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
标准样品	3.29	3.40	3.32	3.34	1.7
总干渠水样	2.75	2.83	2.79	2.79	1.4

表 2 不同酸度对高锰酸盐指数测定的影响

硫酸 (1+3) 体积 (mL)	水样测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
3	2.58	2.67	2.63	2.63	-5.8
5	2.71	2.83	2.79	2.78	-0.4
6	2.79	2.91	2.87	2.86	2.6
8	2.88	2.97	2.91	2.92	4.7

表 3 水浴过程中是否加盖加热对实验结果的影响

反应条件	水样测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
不加盖	2.67	2.63	2.71	2.66	-4.7
加盖	2.79	2.83	2.79	2.80	0.4

经表 3 数据可知, 水浴加热过程中加盖的一组水样高锰酸盐指数测定结果均高于不加盖反应的一组。经温度测定, 不加盖加热的情况下, 水样的温度只能达到 95 °C 左右, 而加盖加热可以使瓶内水样温度更高, 使促使水中还原性有机物与高锰酸钾反应, 提高了氧化程度。实验结果显示, 加盖反应的一组水样实验结果更接近于真值。因此, 高锰酸盐指数测定过程中, 在水浴加热过程中锥形瓶加盖加热可提高实验的准确度。

4.3 水浴加热时间对测定结果的影响。

水浴加热时间和温度对高锰酸盐指数的测定结果有一定的影响。为了验证水浴加热时间对实验结果的影响, 我们采集了一组总干渠水样, 按 GB/T 11892—89^[2] 的操作步骤进行水样处理。在其他条件一致的情况下, 观察不同的加热时间对实验结果的影响。具体操作是在水浴加热过程中, 以计时器分别控制水浴加热时间分别为 24 min、28 min、30 min、32 min、36 min, 经后续处理后, 水样中高锰酸盐指数的测定结果见表 4。

表 4 不同水浴加热时间对测定结果的影响

加热时间 (min)	水样测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
24	2.46	2.54	2.50	2.50	-10.4
28	2.67	2.58	2.63	2.63	-5.8
30	2.75	2.79	2.71	2.75	-1.5
31	2.79	2.83	2.71	2.78	-0.4
32	2.91	2.87	2.83	2.87	2.9
36	3.07	3.11	2.99	3.06	9.7

根据表 4 测定结果, 得出结论: 随着水浴加热时间的增加, 水样高锰酸盐指数的测定结果增高。原因是: 随着加热时间的增加, 高锰酸钾和水样中有机物、还原性无机物反应越充分, 消耗高锰酸钾的量就增加, 高锰酸盐指数测定结果就越高, 水浴加热时间显著影响高锰酸盐指数的测定结果^[4]。

水浴加热过程中, 实验的外界温度、气压以及沸水浴温度都会对实验结果产生影响。沸水浴温度范围在 90 °C ~100°C, 这种条件下沸水浴加热时间为 30 min。而在温度和压力不一样的地区, 沸水浴温度不一致, 相同的加热时间(30 min)得到的高锰酸盐指数测定结果也有差异。例如,

温度低的地区, 将被测水样放入到水浴锅中, 锅内的温度下降速度比温度高的地区更快, 水浴锅内的水样重新沸腾时间更长, 如果被测水样温度需要达到高效反应区临界温度点, 所需加热时间更长^[4]。经过本实验验证, 本地区的环境条件(25 °C、101 kPa)下, 保持水浴加热时间在 30~31 min 能得到比较理想的实验准确度。

4.4 空白值影响

GB/T 11892—89^[2] 酸性高锰酸钾滴定法的测定范围是 0.5~4.5 mg/L, 含量超过 4.5 mg/L 的水样需要经过稀释后测定。根据标准样品证书要求, 需将样品稀释 25 倍进行测定。为了验证稀释用水的高锰酸盐指数含量对测定结果是否有影响, 现取高锰酸盐指数标准样品(样品保证值为 3.42 ± 0.27 mg/L)三份。用单标线吸量管分别量取 10 mL 于三个洁净的 250 mL 容量瓶中, 分别用本实验室超纯水、纯水、蒸馏水(空白 1、空白 2、空白 3)等不同空白值的水稀释至刻度, 按照 GB/T 11892—89^[2] 酸性高锰酸钾滴定法的操作步骤进行测定, 不同空白值的高锰酸盐指数标准样品的测定结果见表 5。

由表 5 可得出结论: 随着空白值的升高, 标准样品测定值呈现下降趋势, 且空白值越低, 标准样品测定值越接近于真值。为提高高锰酸盐指数实验的准确度, 我们需选择空白值尽量低的纯水作为稀释用水, 纯水的空白值测定值尽量不大于 0.4 mg/L。在实验室纯水的高锰酸盐指数测定值达不到标准时, 可以选择桶装或瓶装纯净水代替实验室纯水作为稀释用水, 以保证空白值对高锰酸盐指数标准样品测定值的影响降至最低。

4.5 滴定温度对测定结果的影响

根据李萍、管浩《温度对草酸钠标定高锰酸钾标液的影响》^[5]一文中的研究结果, 在硫酸介质浓度为 0.75 mol/L, 标定温度小于 75 °C 时反应速率较慢, 导致标定的高锰酸钾溶液测定结果偏低; 标定温度大于 80 °C 时, 草酸钠发生分解, 导致标定的高锰酸钾溶液测定结果偏高; 标定温度 75 °C ~80 °C 时, 标定高锰酸钾溶液测定结果比较稳定、理想。为验证滴定温度对高锰酸盐指数实验结果的影响, 本实验室将水样分为六组, 按照 GB/T 11892—89^[2] 酸性高锰酸钾滴定法步骤, 其他条件不变, 以 0 °C ~100 °C 温度计为测温工具, 分别在水浴加热后、加入草酸钠标准溶液前和完成整个滴定过程后进行温度测量, 分别控制滴定温度 < 55 °C、55 °C ~65 °C、65 °C ~75 °C、75 °C ~85 °C、> 85 °C 之间进行结果测定, 测定结果见表 6。

表 5 不同空白值的稀释水对高锰酸盐指数测定的影响

空白样品	空白测定值 (mg/L)	标准样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
空白 1	0.12	3.44	3.32	3.40	3.39	-0.9
空白 2	0.20	3.37	3.25	3.25	3.34	-2.4
空白 3	0.32	3.17	3.29	3.25	3.24	-5.3

表6 滴定温度对高锰酸盐指数测定的影响

滴定温度(℃)	水样测定值(mg/L)			平均值(mg/L)	相对误差(%)
< 55℃	3.07	3.03	2.99	3.03	8.7
55℃~65℃	2.91	2.99	2.87	2.92	4.7
65℃~75℃	2.71	2.83	2.79	2.77	-0.8
75℃~85℃	2.75	2.63	2.71	2.70	-3.3
> 85℃	2.54	2.63	2.58	2.59	-7.2

由表6的结果可以得知:滴定温度对高锰酸盐指数实验结果的影响比较明显,高锰酸盐指数随着滴定温度的增加而降低。当滴定温度在55℃~85℃时,测定结果可以满足相对误差在±5%之间,其中滴定温度在65℃~75℃时水样高锰酸盐指数的测定结果最接近于真值。这是因为草酸钠对温度变化很敏感,当反应温度过高(>85℃)时,草酸钠易分解,使整体测定结果偏低;而反应温度过低,则会影响氧化还原反应的程度,使测定结果偏高^[6]。因此,为保证实验准确度,应严格控制滴定温度在55℃~85℃。即室温下,将水样从水浴锅中取出后,应等水样温度降至85℃左右时再加入0.01000 mol/L草酸钠溶液,这样可以保证在滴定结束后水样温度保持在55℃以上。从而提高酸性高锰酸钾滴定法测水质高锰酸盐指数实验的准确度。

5 结语

通过以上五个实验影响因素的分析探讨,水样酸度、水浴加热时间、空白值、是否加盖加热、滴定温度等因素都对测定结果有明显影响。为提高酸性高锰酸钾滴定法测定水质高锰酸盐指数实验的准确度,应做到以下几点:①以优级纯浓硫酸配制H₂SO₄(1+3),加入量准确控制在5 mL,以消除因水样酸度不一致造成的实验结果误差;②本地区的环境条件(25℃、101 kPa)下,酸性高锰酸钾滴定法测定水质高锰酸盐指数实验的水浴加热时间可适当延长至31 min,使高锰酸钾和水样中有机物、还原性无机物反应更充分,提高实验准确度;③当水样或标准样品需要稀释时,稀释用水

的高锰酸盐指数空白测定值应控制在<0.4 mg/L,以降低空白值对实验的影响;④水浴加热过程中加上盖子能使高锰酸钾和水样中有机物、还原性无机物反应越充分更加充分,能提高实验的准确度;⑤水浴加热后,控制水样的滴定温度在55℃~85℃,可有效降低滴定温度对实验结果的影响。此外,高锰酸盐指数测定实验还受滴定速度、滴定终点判断等人为的影响,为提高高锰酸盐指数的测定准确性,应严格控制这些条件,同时测定已知浓度的高锰酸盐指数标准样品作为质控手段,以判断系统反应条件的控制情况。如果能控制好这些影响因素,酸性高锰酸钾滴定法测水质高锰酸盐指数实验可以得到比较理想的准确度。

参考文献

- [1] 王佩乐.高锰酸盐指数酸性法测定注意事项[J].环境与生
活,2014(79):210-212.
- [2] 张少君,陈冬毅.水质酸性高锰酸钾指数的测定酸性法[J].城镇
供水,2007(4):13-15.
- [3] 周玉香,应新梅.如何准确测定高锰酸盐指数[J].资源节约与环
保,2016(2):69-70.
- [4] 牟军,孙学明,朱霞.加热条件对高锰酸盐指数测定的影响[J].大
科技,2017(28):311-312.
- [5] 李萍,管浩.温度对草酸钠标定高锰酸钾标液的影响[J].广州化
工,2013,41(17):125-127.
- [6] 王雁卿,郑建华.饮用水中耗氧量测定影响因素分析[J].实用医
技杂志,2013,20(2):155-156.