

关于影响水质高锰酸盐指数测定准确度的因素

丁肖怡, 金梓谦, 韩增玉, 丁婧

(宁夏回族自治区生态环境监测中心 宁夏回族自治区水生态和大气环境质量监测评估重点实验室,
宁夏 银川 750004)

摘要:讨论酸性高锰酸盐指数法测定的影响因素,探讨了1+3硫酸溶液、高锰酸钾溶液的配制及注意事项,高锰酸钾溶液浓度对测定结果的影响,加热时间、加热过程中是否加盖、环境条件的影响,加入草酸钠时样品的温度、滴定速度、滴定终点等对测定结果的影响。建议分析人员配制合适浓度的硫酸及高锰酸钾溶液,高锰酸钾溶液的校正系数 K 值应介于0.950~1.01,样品的测试结果随溶液酸度升高逐渐增大;加热过程中加盖会使测试结果增大,因此需结合环境条件和个人操作系统偏差在标准允许的时间范围内来适当调整沸水浴的加热时间,以提高标准样品测试的准确度,并用秒表计时;样品从水浴锅中取出后建议在室温中放置2 min左右后加入草酸钠溶液,滴定的总时间控制在2 min以内。

关键词:高锰酸盐指数;影响因素;温度;反应时间;滴定

中图分类号:0655.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-8143(2026)01-0027-04

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.01.05

Factors Affecting the Accuracy of the Determination of Water Permanganate Index

Ding Xiao-yi, Jin Zi-qian, Han Zeng-yu, Ding Jing

(Ecological Environment Monitoring Center of Ningxia Hui Autonomous Region, Ningxia Hui Autonomous Region Water Ecology and Atmospheric Environment Quality Monitoring Evaluation Key Laboratory, Yinchuan, Ningxia 750004, China)

Abstract:The influencing factors of the acid permanganate index method for determination were discussed. The preparation and precautions of 1+3 sulfuric acid solution and potassium permanganate solution were explored. The influence of potassium permanganate solution concentration on the determination results was also investigated. The effects of heating time, whether to cover during heating, environmental conditions, the temperature of the sample when adding sodium oxalate, the titration speed, and the titration endpoint on the determination results were examined. It is recommended that analysts prepare solutions of appropriate concentrations of sulfuric acid and potassium permanganate. The correction coefficient K value of the potassium permanganate solution should be between 0.950 and 1.01. The test results of the samples gradually increase as the acidity of the solution increases. During the heating process, covering the sample will cause the test results to increase. Therefore, the heating time of the boiling water bath needs to be appropriately adjusted within the standard allowable time range in combination with environmental conditions and personal operating system deviations to improve the accuracy of the standard sample test, and a stopwatch should be used for timing. After the sample is taken out of the water bath pot, it is recommended to be placed at room temperature for about 2 minutes before adding sodium oxalate solution. The total titration time should be controlled within 2 minutes.

Key words:Permanganate index; factors affecting; temperature; reaction time; titration

收稿日期:2025-06-03

基金项目:宁夏回族自治区重点研发计划(2019BFG02020)

第一作者简介:丁肖怡(1990—),女,硕士/工程师,主要从事生态环境监测工作。Email:80764064@qq.com

引言

高锰酸盐指数是反映水体里有机和无机可氧化物质污染程度的常用指标,通常作为衡量水体受污染程度的综合指标^[1-3]。其定义为:一定条件下,高锰酸钾氧化水样中一些有机物及无机还原性物质,以消耗的高锰酸钾的量来计算相当的氧量^[4]。目前,常用的方法主要为容量法,GB 11892-1989《水质 高锰酸盐指数的测定》为生态环境监测系统使用最多的方法^[5]。由于高锰酸盐指数的测定是一个综合性比较强的实验,对分析人员的要求较高,测定结果的准确度受溶液浓度、是否加盖、加热时间、环境条件、草酸钠加入时溶液的温度等各方面因素的影响,本文讨论在该项目的分析过程中各个环节的影响因素及适宜的条件,对实际工作中减少误差、提高测定结果的准确度具有重要指导意义,为水质监测数据的真实性与可靠性提供坚实保障。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

水浴锅:DK-9型,天津市泰斯特仪器有限公司。

滴定管:25 mL棕色酸式滴定管,天津市天玻玻璃仪器有限公司。

硫酸:优级纯,成都科隆化学试剂有限公司。

草酸钠:优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

高锰酸钾:优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

取100 mL样品于锥形瓶中,加入1+3硫酸溶液5 mL,0.01 mol/L高锰酸钾溶液10 mL,摇匀后于沸水浴内反应 30 ± 2 min。反应结束后取出并加入0.010 0 mol/L草酸钠溶液10 mL,趁热用高锰酸钾溶液滴定至刚出现粉色并保持30 s不褪色^[4]。

2 结果与讨论

2.1 溶液配制的注意事项

高锰酸盐指数的测定主要涉及三个试剂,分别为1+3硫酸溶液、高锰酸钾溶液和草酸钠溶液。

2.1.1 1+3硫酸溶液的配制及注意事项

按要求配制1+3硫酸溶液,将100 mL硫酸缓慢

加入到300 mL去离子水中,加入过程注意不断搅拌溶液,防止溶液瀑沸,并趁热加入高锰酸钾溶液,至溶液出现粉红色(以滴定终点的颜色为准),以消耗溶液中的还原性物质。根据大量实验表明,长时间存放的1+3硫酸溶液会使溶液酸度发生改变,造成滴定终点的变化,且在相同条件下,随着溶液酸度的增加,样品的测试结果逐渐增大。

2.1.2 高锰酸钾溶液

(1)高锰酸钾标准储备液的配制及注意事项

标准中给出高锰酸钾标准储备液配制方法如下:称取高锰酸钾3.2 g,溶解后定容至1 000 mL,在 $90^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热两小时,冷却并存放2天后,将清液倒出,贮存在棕色试剂瓶中^[4]。而实际操作过程中,高温水浴加热两小时会造成大量水分的蒸发,从而导致高锰酸钾标准储备液的浓度大大高于标准要求配制的储备液浓度,因此,在配制高锰酸钾标准使用液时需要不断调整浓度,以取得合适的使用液,经实验发现,可将高温水浴加热并过滤后的高锰酸钾溶液转移后定容至1 000 mL备用,以得到适宜浓度的储备液。注意将配制好的储备液于棕色试剂瓶中避光保存,防止高锰酸钾分解。

由于该溶液配制时间长且过程较为复杂,可购买市售高锰酸钾标准储备液用于该项目的测定,可大大缩短该项目的测定时长。

(2)高锰酸钾标准溶液浓度对测定结果的影响

标准中只给出高锰酸钾标准溶液浓度约为0.01 mol/L,溶液可于暗处保存几个月,使用当天标定浓度,未明确高锰酸钾标准溶液的浓度范围,在《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》中提到,高锰酸钾标准溶液的校正系数 K 值($K=10.00/\text{标定所消耗高锰酸钾溶液的体积}$)应介于0.950~1.01。

高锰酸钾标准溶液浓度过高,会导致在测定空白样品时,水浴结束加入草酸钠溶液后红色不能完全褪去,不能获得实验用水所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积,同时每滴高锰酸钾标准溶液中带入的高锰酸钾量变多,会使测定的精度下降;若溶液的浓度过低,会增大滴定时的用量,溶液的反应温度下降过快,反应速度减慢,则可能导致样品最终测定结果偏高。

2.2 加热过程中的影响因素

2.2.1 环境条件

与常压地区或高原地区相比,低压地区水的沸点略低,各地环境条件不一致,导致各地沸水浴温度差异较大(90℃~100℃不等),因此若准确按30 min加热会造成同一水样测的结果相差较大。

2.2.2 反应时间对测定结果的影响

GB 11892-1989中明确指出“将锥形瓶置于沸水浴内30±2 min(水浴沸腾,开始计时)”^[4]。对样品进行加热时,需等水浴锅内水沸腾后放入样品,并开始计时。

实际操作中发现,在相同条件下,样品在沸水浴里加热时间越长,测定结果越高,而缩短样品加热时间,测定结果降低。建议分析人员严格控制反应时间,并根据个人操作系统偏差在标准允许的时间范围内来适当调整沸水浴的加热时间,以提高标准样品测试的准确度。

2.2.3 是否加盖对测定结果的影响

GB 11892-1989里没有明确30 min沸水浴时是否需要加盖。目前市售高锰酸盐指数质控样品分两部分,一部分生产厂家在标准溶液证书的使用要求里明确指出:样品在沸水浴中加热时,盖上表面皿;而另一部分生产厂家没有在标准溶液证书中提到水浴过程是否需要加盖^[6]。因此,在使用质控样品前注意查看是否要求在水浴过程中加盖。

实际操作中发现,在实验室环境、设备、试剂、人员等均一致的情况下同时对同一质控样品进行测试,在30 min水浴过程加盖所得的测试结果平均值大于未加盖所得的测试结果平均值。这是由于高锰酸盐指数质控样一般由葡萄糖或者其他成分配制而成,加热过程中加盖一是能够让锥形瓶里水样的反应温度升高,反应体系里的平均动能增大,反应过程中分子有效碰撞次数增加,使得氧化还原反应速率加快,从而提高反应的氧化程度^[6],第二是能够避免部分被测成分挥发造成的损失^[7-8]。

2.3 滴定过程中的影响因素

2.3.1 草酸钠加入时样品的温度对测定结果的影响

GB 11892-1989中提到:滴定时,如果温度低于60℃,反应速率变慢,因此需要加热到80℃左右^[4]。且在酸性条件下草酸钠的稳定性较差,受热易分解,温度越高,分解速度越快,因此滴定过程温度宜保持在70℃~80℃^[9]。若加入时的温度高于90℃,草酸钠分解,溶液颜色变为茶色,测试结果偏低^[10]。

沸水浴后刚取出的样品水温较高,若趁热加入

草酸钠溶液,会使草酸钠受热分解,使样品的测定结果偏低,而反应时温度太低,容易造成高锰酸钾与草酸钠溶液反应不完全,导致测定结果出现偏差。因此,可将样品从水浴锅中取出后,在室温中放置2 min左右,使样品温度降低后再加入草酸钠溶液进行滴定。

2.3.2 高锰酸钾溶液的标定

由于高锰酸钾溶液不稳定,因此,每次测定前需对其进行标定。溶液标定通常采用反标的方式,即在测试完成的空白样品中加入10.00 mL草酸钠溶液后用高锰酸钾溶液滴定至终点。这就会导致溶液温度进一步降低,因此可以将测试完成的样品放入水浴锅内重新加热,并适当冷却后再进行标定,以保证测试溶液的温度在80℃左右。

2.3.3 滴定速度的影响

高锰酸钾和草酸钠的反应是自催化反应。一开始时,反应速率相对缓慢,滴定速度太快会造成高锰酸钾来不及与草酸钠反应就分解成二氧化锰,影响测定结果的准确度。因此滴定开始时,滴定速度不宜太快,待反应开始后可以适当加快滴定速度,等到反应快到终点时,放慢滴定速度,以便观察滴定终点。并将滴定的总时间控制在2 min以内,防止时间过长导致溶液温度过低。

2.3.4 滴定终点的判断

标准要求滴定至刚出现粉红色,并保持30 s不褪色,但由于滴定终点颜色较淡,若实验台颜色较深,难以判断,建议分析人员滴定时可在锥形瓶下方衬上白色纸进行观察,并将空白样或标定的样品放于白色纸上用作参照,且在光线明亮处开展实验,以便滴定终点颜色相近。

3 结论

(1)配制合适的1+3硫酸溶液和高锰酸钾溶液,高锰酸钾标准溶液的校正系数 K 值应介于0.950~1.01,样品的测试结果随溶液酸度升高逐渐增大。

(2)加热过程中,环境条件、加热时间及是否加盖均会对测试结果带来影响,加盖会使测试结果增大,建议结合环境条件和个人操作系统偏差,在标准允许的时间范围内来适当调整沸水浴的加热时间,以提高标准样品测试的准确度,并用秒表计时。

(3)样品从水浴锅中取出后建议在室温中放置

2 min 左右,使样品温度降低后加入草酸钠溶液,防止草酸钠分解,测试结果偏低;滴定的总时间控制在 2 min 以内,防止时间过长导致溶液温度过低;滴定时建议在锥形瓶下方衬上白色纸观察滴定终点。

参考文献

- [1] 邵磊,潘淑,褚衍龙,等.高锰酸盐指数标准物质氧化率研究[J].化学分析计量,2018,27(1):99-102.
- [2] 李睿舛.高锰酸盐指数化学检测实践中的问题分析[J].地下水,2018,40(3):96-97.
- [3] 明东,韩丽娟.浅析准确测定高锰酸盐指数的条件[J].广东化工,2022,49(14):182-183.
- [4] 国家环境保护局.水质 高锰酸盐指数的测定:GB 11892-1989[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [5] 潘志强,陈伟华,华远见,等.影响高锰酸盐指数测定准确度的因素分析[J].分析仪器,2020(3):93-95.
- [6] 马莹,杨永,谭铃,等.环境监测用高锰酸盐指数和氨氮标准溶液量值比对研究[J].中国环境监测,2024,40(2):198-204.
- [7] 张丽敏.高锰酸盐指数测定条件的探讨[J].污染防治技术,2019,32(4):65-67.
- [8] 李亚琴,翟世明,范力,等.高锰酸盐指数消解条件的数学模型研究[J].中国测试,2022,48(11):82-87.
- [9] 樊文艳.浅谈水质高锰酸盐指数的测定方法[J].中国标准化,2021(12):190-193.
- [10] 罗婷婷,张蒙,陈金刚,等.酸性高锰酸盐指数测定中高锰酸钾标准溶液配制常见问题分析及方法改进[C].中国环境科学学会 2021 年科学技术年会,天津,2021.
- [5] 乔爱香,曹磊,江冶,等.干法灰化和微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中 22 个主次量元素[J].岩矿测试,2010,29(1):29-33.
- [6] 徐爱平,文典,杜瑞英,等.微敞开体系快速石墨消解-ICP-OES 法测定植物样品中的磷和钾[J].热带农业科学,2022,42(11):85-89.
- [7] 刁星,万欣,丛志远,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定青藏高原气溶胶样品中磷及其他 18 种元素[J].中国无机分析化学,2023,13(1):19-24.
- [8] 苗雪雪,苗莹,龚浩如,等.不同消解方法测定植株中磷含量的比较研究[J].中国农学通报,2018,35(20):132-137.
- [9] 端爱玲,王思远,董艳红,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定植物样品中的磷、硫[J].中国无机分析化学,2021,11(6):126-130.
- [10] 薛庆海,董刘敏,李紫薇,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿米粉中磷含量[J].粮食与饲料工业,2023,(03):61-63.
- [11] 熊满艳,王美娥,王巧环,等.HNO₃-H₂O₂消解体系对植物中磷和钾元素的快速定量分析[J].环境化学,2024,43(08):2803-2810.
- [12] 孙羽婕,陈璐,叶善蓉,等.植物样品中全氮含量测定的方法研究[J].山东化工,2024,53(15):199-201,215.
- [13] 杨亚丽,蔡顺林.流动分析法与凯氏定氮法测定植物全氮的比较[J].玉溪师范学院学报,2016(8):4.
- [14] 中华人民共和国农业部.植物中氮磷钾的测定:NY/T 2017-2011[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [15] 李朝英,郑路.流动分析仪同时快速测定植物全氮、全磷含量的方法改进[J].中国土壤与肥料,2021,(2):336-3242.
- [16] 黄莹,方界群,卢颖林,等.连续流动分析仪快速测定甘蔗植株全氮、全磷含量[J].甘蔗糖业,2017,(1):58-61.

(上接第 26 页)