

测定高锰酸盐指数的影响因素的探究

田宇

大石桥生态环境监测分中心, 中国·辽宁 营口 115100

摘要: 高锰酸盐指数是地表水、生活用水及废水中反映污染物程度的重要指标, 通常用于监测水体中的有机污染物和部分无机还原性物质。由于高锰酸盐指数的测定过程复杂且易受多种因素的影响, 因此准确测定这一指标对于水质监测具有十分重要的意义。论文通过详细的实验研究, 系统地探讨了影响高锰酸盐指数测定的多种因素, 包括样品酸度、高锰酸钾溶液浓度、加热时间、反应温度、滴定速度以及滴定终点的判断等。基于实验结果, 并提出了一系列的优化措施, 旨在提高高锰酸盐指数测定的准确性。

关键词: 高锰酸盐指数; 影响因素; 测定实验; 问题探究

Exploration into the Factors Influencing the Determination of Permanganate Index

Yu Tian

Dashiqiao Ecological Environment Monitoring Sub center, Yingkou, Liaoning, 115100, China

Abstract: The permanganate index is an important indicator reflecting the degree of pollutants in surface water, domestic water, and wastewater. It is usually used to monitor organic pollutants and some inorganic reducing substances in water bodies. Due to the complexity and susceptibility to various factors in the determination process of permanganate index, accurate measurement of this index is of great significance for water quality monitoring. The paper systematically explores various factors that affect the determination of permanganate index through detailed experimental research, including sample acidity, potassium permanganate solution concentration, heating time, reaction temperature, titration rate, and determination of titration endpoint. Based on the experimental results, a series of optimization measures were proposed to improve the accuracy of permanganate index determination.

Keywords: permanganate index; influencing factors; measurement experiment; problem exploration

0 前言

高锰酸盐指数, 又称为化学需氧量 (COD_{Mn}), 是评估水体污染程度的关键指标之一。它能够反映水体中有机物和还原性无机物的含量, 是环境监测中不可或缺的参数。在实际测定过程中, 由于水样成分的复杂性以及操作条件的多样性, 高锰酸盐指数的测定结果往往受到多种因素的影响。因此, 深入研究这些影响因素, 对于提高测定结果的准确性和可靠性具有重要的实际意义。

1 高锰酸盐指数的基本定义

高锰酸盐指数是水质监测基本原理是利用高锰酸钾作为氧化剂, 并在特定条件下与水样中的有机物及无机还原性物质发生氧化还原反应。反应过程中, 水样中的还原性物质将高锰酸钾还原, 高锰酸钾的消耗量与水样中的污染物含量成正比。再通过计算反应过程中消耗的高锰酸钾量, 换算成氧的消耗量 (mg/L) 来表示污染物的浓度。而在该反应过程中, 高锰酸钾作为一种强氧化剂, 能够氧化水样中的多种有机物和无机还原性物质, 如硫化物、亚铁盐和亚硝酸盐等。当高锰酸钾溶液与水样混合并在特定条件下 (一定的酸度和温度) 反应时, 水样中的有机物和无机还原性物质会被

氧化, 而高锰酸钾则被还原为二氧化锰或其他锰的低价态化合物。在此反应中, 每消耗一个高锰酸根离子会产生一定量的氧, 这个氧的量反映了被氧化的污染物的总量。通过测定反应过程中消耗的高锰酸钾量, 可以间接地计算出水样中可被氧化的污染物的总量。这就是高锰酸盐指数的基本原理。高锰酸盐指数的单位通常表示为每升水样中消耗的氧的毫克数 (mg/L)。这一指标与化学需氧量 (COD) 有相似之处, 但也有明显的区别。化学需氧量通常采用重铬酸钾作为氧化剂, 能氧化更多种类的有机和无机物, 因而其测定结果通常高于高锰酸盐指数。尽管如此, 高锰酸盐指数仍然是一个重要的水质监测参数, 尤其适用于地表水的监测, 因为它操作简便且结果稳定^[1]。

2 高锰酸盐指数的测定方法

2.1 酸性法

酸性法是常用的高锰酸盐指数测定方法, 特别适用于氯离子含量较低的水样。首先, 从待测水体中取 100mL 混合均匀的水样, 置于 250mL 锥形瓶中。取样时需注意避免取样过程中混入空气泡, 以免影响测定结果。随后需要向锥形瓶中加入 5mL 浓硫酸 (H₂SO₄), 使溶液呈强酸性。加入

硫酸后,应轻轻摇动锥形瓶,使硫酸与水样充分混合,确保整个溶液的酸度均匀。此步骤的目的是通过增加溶液中的氢离子浓度,从而增强高锰酸钾的氧化能力。还应用滴定管准确加入 10mL 0.0100mol/L 的高锰酸钾溶液,加入氧化剂时应缓慢滴加,并不断摇动锥形瓶,以保证高锰酸钾溶液与水样充分接触反应。随后要将锥形瓶放入沸水浴中加热 30 分钟,沸水浴液面应高于锥形瓶中反应液的液面,以保证溶液均匀受热。在加热过程中定时观察水浴温度,确保其维持在沸腾状态。还应避免水浴液面过低,以免影响加热效果。加热结束后,取出锥形瓶并稍冷却至约 70℃,然后向锥形瓶中加入 10mL 0.0100mol/L 的草酸钠溶液,并立即用高锰酸钾溶液进行滴定。滴定过程中缓慢加入高锰酸钾溶液,直至溶液呈现淡粉红色,并保持 30 秒不褪色,再记录高锰酸钾溶液的用量^[2]。

在高锰酸盐指数的酸性法测定过程中,需严格控制各步骤的条件。硫酸的加入量应准确,确保溶液的酸度在适宜范围内。过高或过低的酸度都会影响高锰酸钾的氧化能力,从而影响测定结果。一般来说,反应体系的 pH 值应控制在 0.5~1.0。高锰酸钾溶液的浓度应准确地调节至 0.0100mol/L,任何溶液浓度的微小偏差都会影响最终的测定结果。这就需要在每次实验前应对高锰酸钾溶液进行标定,确保其浓度准确。

2.2 酸性法测量注意事项

加热时间需严格控制在 30 分钟,从水浴重新沸腾开始计时。此外,加热温度应保持在沸腾状态,以保证反应的充分性。如果加热时间过长或过短,都会导致测定结果的偏差。滴定过程中,需遵循“成滴不成线”的原则,确保高锰酸钾溶液与草酸钠德美充分反应。滴定速度不稳定都会影响测定结果。滴定终点的判断应准确,当溶液呈现淡粉红色并保持 30 秒不褪色时,即可认为达到终点。若颜色褪去,需重新滴定至淡粉红色并再次计时。而在加酸和加入氧化剂的过程中,应不断摇动锥形瓶使溶液均匀混合,避免局部浓度过高导致测定出现误差。此外,实验过程中还应当保持实验室环境的清洁稳定,避免外界干扰影响实验结果。特别是在滴定过程中,需避免空气中的还原性物质影响高锰酸钾的氧化反应^[3]。

2.3 碱性法

碱性法是一种适用于氯离子含量较高的水样的高锰酸盐指数测定方法。这种方法通过在碱性条件下进行反应,可以有效地避免氯离子对测定结果的影响。首先取适量水样(通常为 100mL),将其倒入 250mL 的锥形瓶中。应当确保所取水样体积准确,以便于后续计算。取样时要注意使用干净的容器,避免样品受到污染。对于浑浊的水样,可以预先过滤去除悬浮物,保障测定结果的准确。接下来,加入适量的氢氧化钠(NaOH)溶液,使溶液的 pH 值调整至碱性条件。常用的 NaOH 浓度为 1mol/L,加碱的目的是提供一个碱性环境,以便于高锰酸钾在水体中与有机物和无机物发

生反应。通过滴加 NaOH 溶液并搅拌均匀,直到溶液呈现出明显的碱性反应,如使用 pH 试纸检测 pH 值在 10 以上。在加碱的过程中,要确保溶液的 pH 值稳定在合适的范围内,以保证后续反应的顺利进行。随后,加入过量的高锰酸钾标准溶液。高锰酸钾是一种强氧化剂,在碱性条件下能够有效地氧化水样中的有机物和部分无机物。加入高锰酸钾的量需要根据水体的污染程度来确定,通常情况下,高锰酸钾的浓度为 0.01~0.02mol/L。加入后加热至沸腾,并保持沸腾状态一段时间(通常是 10 分钟),促进反应的进行。在加热过程中,要保持适当的温度和时间,使高锰酸钾能够充分地与水样中的有机物和无机物反应。在反应过程中,溶液颜色会由紫色变为无色,表明高锰酸钾已经消耗完毕。反应结束后,立即冷却至室温,避免后续滴定时温度过高影响结果。可以使用冷水浴或冰水浴来加速冷却过程,使得溶液温度降至适宜的滴定温度。最后一步是滴定。加入定量的硫酸,使溶液恢复到酸性条件。硫酸的加入量应根据之前的 NaOH 加入量来计算,以确保溶液回到酸性状态。这时候溶液中的高锰酸钾会再次呈现紫色。使用草酸钠标准溶液进行滴定,直至溶液颜色恰好消失。草酸钠是一种还原剂,它可以将剩余的高锰酸钾还原成 Mn^{2+} ,从而使溶液颜色从紫色变为无色。滴定过程中,需要缓慢滴加草酸钠溶液,并不断搅拌,以确保反应完全。在滴定过程中,要保持滴定速度适中,避免滴定过慢导致结果不准确^[4]。

3 影响高锰酸盐指数测定的因素

3.1 水浴加热时间

水浴加热时间影响显著,直接关系到测定结果的准确性。随着水浴加热时间的延长,高锰酸钾的氧化反应得以更彻底地进行,能够氧化更多的有机物和无机还原性物质。例如,如果水浴加热时间由 30 分钟延长至 40 分钟或更长,测定值通常会明显增大。这是因为在较长的加热时间内,反应体系中的高锰酸钾能够与水样中的有机物和还原性物质充分接触,反应更加完全,消耗的高锰酸钾量增加,从而使高锰酸盐指数上升。然而这种测定值的增大并不总是线性的,过长的加热时间可能导致反应过度,甚至引入新的误差。

为了提高高锰酸盐指数测定结果,实验室应制定详细的操作规程,明确规定水浴加热时间为 30 分钟。从水浴重新沸腾时开始计时,以确保每次测定条件的一致。并使用高精度的计时设备,如数字计时器或实验室专用定时器,确保加热时间的准确控制。避免使用手动计时,减少人为误差。而且还需要对水浴加热设备进行定期校准,确保加热温度和时间的准确性。校准应包括检查水浴的温控系统,确保其能够稳定维持在所需的沸腾状态。还应当对实验操作人员进行严格培训,确保他们遵守操作规程。这些培训内容应包括正确的计时方法、溶液的均匀加热技巧以及如何处理意外情况。此外,在进行多个样品测定时,应尽量同时进行,以确

保加热时间和温度的一致。例如,可以在恒温水浴中同时放入多个锥形瓶,并使用统一的计时器进行计时。

3.2 滴定时间

滴定时间是指从加热结束到滴定完成的时间间隔,在高锰酸盐指数测定过程中,滴定时间对测定结果有着重要的影响。高锰酸钾在加热过程中会被还原成 Mn^{2+} ,但如果滴定时间过长,部分 Mn^{2+} 可能会继续被空气中的氧气氧化回 $KMnO_4$,这会导致测定结果偏高。长时间暴露于空气中,溶液中的 Mn^{2+} 也可能与空气中的氧气反应生成 $KMnO_4$ 。滴定时间过长,还可能会导致反应不完全,残留的 $KMnO_4$ 未被完全还原,进而影响测定结果的准确性。

为了确保测定结果的准确性,滴定过程应尽可能快地完成,以减少高锰酸钾的分解和与空气中的氧气发生反应的可能性。一般情况下,应在加热结束后尽快开始滴定,并尽量在 3 分钟内完成滴定过程,滴定时间不应超过 6 分钟,以确保结果的准确。在滴定过程中,需要密切关注溶液的颜色变化,一旦溶液颜色消失,即表示滴定终点到达。同时还需要,尽量减少溶液与空气的接触面积,可以使用盖子覆盖锥形瓶,以减少氧气进入溶液的机会。滴定速度不宜过快也不宜过慢,过快可能导致滴定不准确,过慢则可能导致高锰酸钾的进一步分解。

3.3 蒸馏水空白值

在高锰酸盐指数的测定过程中,蒸馏水空白值是一个重要的控制参数。空白值的大小反映了蒸馏水中可能存在的还原性物质的含量,这些还原性物质会与高锰酸钾发生反应,从而消耗部分高锰酸钾。蒸馏水中可能含有微量的有机物或其他还原性杂质,即使这些杂质的浓度很低,但在精确测定下,其影响也不容忽视。当蒸馏水中的还原性物质消耗了部分高锰酸钾时,测定过程中所需的高锰酸钾量就会增大,这将导致高锰酸盐指数的测定值偏高。但是例如空白值增大,标样测定值也会相应增大,这不仅会影响单次测定的准确性,还会影响实验数据的可重复性^[5]。

因此需要确保使用新鲜制备的蒸馏水,避免使用存放时间超过 5 天的蒸馏水。因为随着存放时间的延长,蒸馏水可能会受到环境的污染增加其空白值。新鲜制备的蒸馏水含有较少的杂质和还原性物质,能够降低空白值。在实验室中,蒸馏水的储存应有严格的周期管理。定期更换储存的蒸馏水,特别是在使用频繁的实验室,应根据实际使用情况,每周或每几天更换一次,以确保蒸馏水的纯净度。同时,蒸馏水应存放在干净、密闭且避光的容器中,以防止空气中的有机物、灰尘和其他杂质进入水中。建议使用玻璃瓶并置于避光处存放,避免光线加速有机物的降解。而在每次测定前,应首先进行蒸馏水空白值的检测,以确保其符合实验要求。如果空白值超出预期范围,需重新制备蒸馏水又或者通过活性炭过滤等方法去除杂质。

3.4 高锰酸钾浓度

当高锰酸钾溶液浓度过低时,空白试验中的消耗量会

显著增大,这是因为低浓度的 $KMnO_4$ 溶液不足以完全氧化水样中的有机物和其他还原性物质,导致测定结果偏低。相反,当 $KMnO_4$ 溶液的浓度超过 $0.0100mol/L$ 时,空白试验中的消耗量会降至 $0mL$,这意味着溶液中过剩的 $KMnO_4$ 无法被标准还原剂完全消耗,使得空白试验无法正常完成,进而影响后续样品测定的准确性。

因此,在测定样品之前,首要任务是将高锰酸钾溶液的浓度调节至 $0.0100mol/L$ 或者略低于这一数值。这样做的目的是确保空白试验能够顺利完成,并且使测定结果更加准确可靠。理想的 $KMnO_4$ 溶液浓度应该尽可能接近 $0.0100mol/L$ 这一理论值,因为这样既能保证空白试验的可行,又能最大限度地减少由于溶液浓度差异带来的误差。为了达到这一目的,实验者在准备 $KMnO_4$ 溶液时需要精确称量配制,同时考虑到溶液的稳定性以及可能发生的分解情况,有必要定期对溶液进行标定,以确保其浓度符合要求。还应当注意 $KMnO_4$ 溶液的保存条件,避免光照和温度过高加速 $KMnO_4$ 的分解,进而影响溶液的实际浓度。

3.5 样品酸度

在酸性条件下,如果样品的酸度过低,即 pH 值偏高, $KMnO_4$ 的氧化能力会减弱,导致测定结果偏低。反之,如果样品酸度过高,虽然 $KMnO_4$ 的氧化能力增强,但是过高的酸度可能导致某些有机物分解,同样会影响测定结果。在测定高锰酸盐指数之前,确保样品的 pH 值处于合适的范围内至关重要。通常情况下,测定高锰酸盐指数的理想 pH 值范围为酸性条件,这是因为高锰酸钾在酸性条件下具有最强的氧化能力。为了实现这一目标,可以通过添加适量的酸(如稀硫酸)来调整样品的 pH 值,使其保持在适宜的酸性范围内。这样做不仅可以确保 $KMnO_4$ 与样品中还原性物质的反应速率处于最佳状态,还可以提高测定结果的可靠性。

4 结语

总而言之,通过对高锰酸盐指数测定过程中各种影响因素的探究,我们深刻认识到准确测定高锰酸盐指数的重要性及其复杂性。期望在未来的研究中,能够进一步优化测定方法,为环境保护和水质监测提供更加科学有效的技术支持。

参考文献:

- [1] 朱桂丽,马莉,安红梅,等.酸性法测定高锰酸盐指数质控样影响因素探讨[J].西藏科技,2023,45(5):22-28+58.
- [2] 秦艺芝,于淼.浅谈水中高锰酸盐指数测定的影响因素[J].内蒙古水利,2022(2):68-69.
- [3] 侯坤.影响高锰酸盐指数测定的因素分析[J].皮革制作与环保科技,2021,2(9):24-25.
- [4] 余晓鹏,张付宝.高锰酸盐指数测定的影响因素研究[J].内蒙古环境科学,2008(3):56-58.
- [5] 古昕玲.测定高锰酸盐指数影响因素的探讨[J].水利科技与经济,2007(5):324+360.