

• 环境监测 •

电位滴定法测定水中高锰酸盐指数

陈云南, 黄 菲, 赵 红, 钱 蜀, 赵云芝

(四川省环境监测中心站, 成都 610041)

摘要: 提出实验室用电位滴定测定水中高锰酸盐指数的方法。在国标法的基础上研究及优化了标定方法和实验方法, 用电位滴定仪测定水中高锰酸盐指数, 方法的检出限约为 0.15mg/L, 测定下限为 0.60mg/L。实验证明, 标准样品测量值均在推荐值范围内, 对 0.6mg/L, 5.0mg/L, 8.0mg/L 浓度的 NaC_2O_4 标准溶液进行 5 次测定, 得到的相对标准偏差分别为 1.59%, 0.97%, 0.73%。在做低浓度的水样时, 高锰酸钾溶液的浓度可以选择 0.005mol/L。

关键词: 电位滴定; 高锰酸盐指数

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2012)01-0042-04

Determination of Permanganate Index in Water by Potentiometric Titration

CHEN Yun-nan, HUANG Fei, ZHAO Hong, QIAN Shu, ZHAO Yun-zhi

(Sichuan Provincial Environmental Monitoring Center, Chengdu 610041, China)

Abstract: The potentiometric titration method for laboratory determination of permanganate index in water was developed. Based on the GB/T11892-89, the methods of calibration and experiment process were studied and optimized. The detection limit and lower limit of the potentiometric titration method were 0.15 and 0.60mg/L respectively. The experimental results showed that all the values of standard samples were within the permission range. The NaC_2O_4 standard solutions with concentrations of 0.6, 5.0 and 8.0mg/L were determined for five times, obtaining relative standard deviations of 1.59%, 0.97% and 0.73% respectively. For water samples with low concentration, 0.005mol/L potassium permanganate solution was suggested to prepare.

Keywords: Potentiometric titration; permanganate index

高锰酸盐指数常被作为地表水体受有机污染物和还原性物质污染程度的综合指标^[1]。目前, 高锰酸盐指数的测定方法主要有酸性法和碱性法^[1], 除高锰酸盐自动监测仪^[2]在自动站的应用是根据高锰酸盐氧化-还原滴定法来测定, 实验室尚无用电位滴定仪进行测定的方法。本文提出了实验室用高锰酸盐氧化-还原电位滴定法测定高锰酸盐指数的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器

电位滴定分析仪 905 Titrand (瑞士万通)、801 Stirrer 滴定台、tiamo 2.2 工作站; 6 孔位水浴

锅, 150ml 广口锥形瓶, 10ml 大度管 (A 管)、10ml 刻度管 (A 管)、100ml 大度管 (A 管)、500ml 烧杯

1.2 主要试剂

高锰酸钾溶液 0.01mol/L (分析纯试剂配制); 草酸钠标准溶液 0.01mol/L (分析纯试剂配制); 硫酸 (1:3); 标准样品 203134 ($2.64 \pm 0.27\text{mg/L}$)、203135 ($3.73 \pm 0.34\text{mg/L}$) 和 203136 ($5.20 \pm 0.44\text{mg/L}$), 购自环境保护部标准样品研究所。

1.3 方法原理

与 GB/T11892-89 原理相同, 将手工滴定改成电位滴定。

1.4 测定参数

加液设备 1; 搅拌速度 4; 预加体积 7ml (设置在标定过程); 加液速度 5ml/min; 暂停时间 20s; 滴定温度 25℃; 停止体积 18ml; 停止等当点

收稿日期: 2011-03-18

作者简介: 陈云南 (1987-) 女, 重庆人, 2010 年毕业于乐山师范学院环境科学专业, 现主要从事环境分析工作。

1; 到达等当点后加的体积 3ml。

1.5 试验方法

在酸性条件下, 草酸钠和高锰酸钾的反应温度应保持在 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$, 所以滴定操作必须趁热进行, 若溶液温度过低, 需适当加热^[1], 由于分析样品时间较长, 因此滴定时锥形瓶应放在沸水烧杯中保温。若室内温度高于 20°C , 可不用保温杯而直接滴定。样品分析时间最长为 10min, 每做一个样都需要清洗电极并用滤纸拭干, 每隔 10min 放置一个样品进行加热, 确保每个锥形瓶水浴加热时间为 30min。仪器需先有标定值, 才能进行计算, 所以必须先进行空白标定。

1.5.1 标定

准确吸取 100ml 蒸馏水于 150ml 锥形瓶中, 将锥形瓶放入沸水浴加热 30min。取下锥形瓶, 加 5ml 硫酸(1+3)混匀, 再趁热加入 10ml 0.01mol/L 草酸钠标准溶液, 摇匀, 放入刚加入适量体积沸水的 250ml 烧杯中保温, 把搅拌子放在锥形瓶中, 将装有锥形瓶的烧杯放在滴定台上, 插入电极, 开始滴定。滴定液为 0.01mol/L 高锰酸钾溶

液, 滴定完毕, 取出电极和搅拌子, 用蒸馏水冲洗干净, 滤纸拭干待用。对于标定, 仪器设置预加体积为 7ml, 这是为了便于更加快速地进行标定。同样方法标定两次。仪器自动进行高锰酸钾溶液的校正系数 K 的计算。

1.5.2 样品分析

把样品、5ml 硫酸(1+3)和 10ml 0.01mol/L 高锰酸钾溶液加入 150ml 锥形瓶中, 在沸水浴中加热 30min 后, 取下锥形瓶, 趁热加入 10ml 0.01mol/L 草酸钠标准溶液, 摇匀, 之后的操作同标定方法。由于样品是未知样, 不设置高锰酸钾溶液的预加体积。样品滴定结束时, 自动计算结果, 计算公式参照标准方法的计算公式。

1.6 标定方法

校正系数 K_1 的由来: 采用 1.5.1 的标定方法标定 4 次, 计算平均值, $K_1 = 0.9337$ 。

校正系数 K_2 的由来: 用手动滴定法将空白滴定至微红色, 再将溶液加热至 70°C 后加入 10ml 0.01mol/L 草酸钠标准溶液, 摇匀后用电位滴定仪标定。同样的方法反标 4 次, 计算平均值, $K_2 = 1.0196$ 。

表 1 不同标定方法的实验数据

Tab.1 The experimental data different calibration methods

(mg/L)

标准样品 编 号	推荐值	测 定 结 果							
		$K_1 = 0.9337$			$K_2 = 1.0196$				
203134	2.64 ± 0.27	2.75	2.81	2.67	2.52	3.03	3.09	2.94	2.79
203135	3.73 ± 0.34	3.88	3.88	3.93	3.91	4.19	4.19	4.24	4.22
203136	5.20 ± 0.44	5.22	5.42	5.16	5.19	5.56	5.77	5.50	5.54

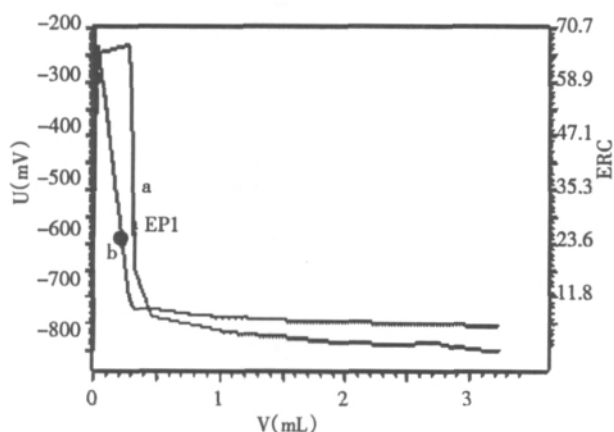


图 1 0.01mol/L KMnO_4 溶液滴定空白的滴定曲线

Fig.1 The titration curve of 0.01mol/L KMnO_4 solution to the blank

由表 1 的数据可以看出, K_1 的标定方法可靠, 准确度较高, 所有测定值均在推荐值范围内。图 1 和图

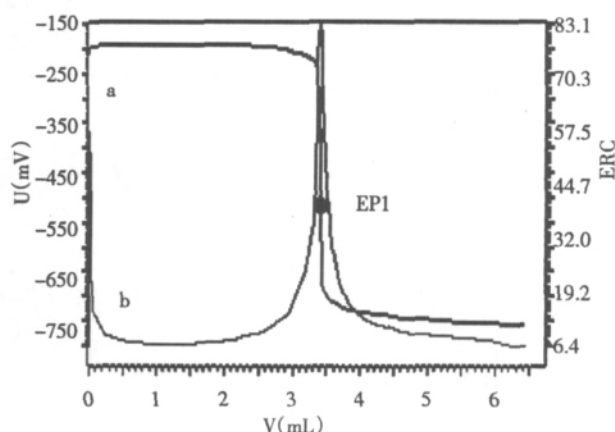


图 2 0.01mol/L KMnO_4 溶液滴定样品的滴定曲线

Fig.2 The titration curves of 0.01mol/L KMnO_4 solution to samples

2 为滴定曲线, a 线代表普通电位滴定曲线, b 线代表一阶导数电位滴定曲线 (ERC 为电位变化与时间的比

值,没有单位)。

2 结果与讨论

2.1 准确度和精密度

采用标准样品 203136 ($5.20 \pm 0.44 \text{ mg/L}$) 和草酸钠浓度为 0.80 mg/L 的标准溶液进行准确性测定,分别连续测定 8 次,实验结果如表 2 所示,标准样品测量值均在推荐值范围内,自配草酸钠标液结果偏差较小,相对误差为 2.50% 。用草酸钠配制浓度为 0.60 mg/L , 5.00 mg/L , 8.00 mg/L 标准溶液,分别由实验室五名分析人员进行测定,每一个数据为测定 8

次的平均值,计算其标准偏差,结果如表 3 所示。

表 2 电位滴定测定高锰酸盐指数的准确性

Tab. 2 The accuracy of permanganate

index determination by potentiometric titration (mg/L)

样 品	测定值				平均值	相对误差 (%)
标准样品	5.20	5.17	5.43	5.22	5.25	—
203136 (5.20 ± 0.44)	5.21	5.42	5.15	5.20		
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.80)	0.76	0.84	0.84	0.78	0.82	2.50
	0.83	0.82	0.81	0.84		

表 3 精密度测定结果

Tab. 3 The results of precision determination

(mg/L)

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液		测定值				平均值	标准偏差	相对标准 偏差 (%)
0.60	0.63	0.64	0.62	0.63	0.61	0.63	0.01	1.59
5.00	5.20	5.10	5.15	5.22	5.13	5.16	0.05	0.97
8.00	8.30	8.20	8.18	8.31	8.22	8.24	0.06	0.73

2.2 检出限和测定下限

2.2.1 检出限

根据《HJ168-2010 分析方法标准制修订技术导则》,仪器的检出限采用滴定法,根据所用的滴定管产生的最小液滴的体积来计算,计算公式为:

$$\text{MDL} = k\lambda\rho V_0 M_1 / M_0 V_1$$

式中: λ —被测组分与滴定液的摩尔比;

ρ —滴定液的质量浓度, g/ml ;

V_0 —滴定管所产生的最小液滴体积, ml ;

M_0 —滴定液的摩尔质量, g/mol ;

V_1 —被测组分的取样体积, ml ;

M_1 —被测项目的摩尔质量, g/mol ;

k —当为一次滴定时, $k=1$, 当为反滴定时, $k=2$ 。

根据仪器说明资料显示,该滴定管分辨率为 $1/10000$,滴定管加液单元为 20 ml ,因此最小液滴可以达到 $20/10000 \text{ ml}$ 。本实验采用 DETU 模式,设置的最小加液体积为 $10 \mu\text{l}$,即 $V_0 = 0.01 \text{ ml}$,求得检出限 $\text{MDL} = 0.1340 \text{ mg/L}$,约为 0.15 mg/L 。

表 4 水样的高锰酸盐指数测定结果

Tab. 4 The determined permanganate index in samples

(mg/L)

水样名称	测定结果				平均值		相对误差 (%)
	标准方法		电位滴定		标准方法	电位滴定	
武侯区自来水水样	0.65	0.65	0.35	0.36	0.64	0.35	-45.31
	0.63	0.65	0.34	0.35			
黄龙溪断面	4.01	4.08	4.02	3.98	4.04	4.00	-0.99
	4.08	4.00	4.06	3.94			
廖家堰断面	4.18	4.30	4.19	4.36	4.26	4.28	+0.47
	4.22	4.34	4.31	4.29			
府南河水样	5.52	5.58	5.54	5.58	5.55	5.55	0
	5.56	5.52	5.54	5.54			
岷江水样 (稀释法)	10.10	10.12	10.65	10.55	10.14	10.60	+4.54
	10.08	10.24	10.58	10.60			

注:武侯区自来水水样取自 2010 年 11 月 16 日;黄龙溪断面水样取自 2010 年 11 月 29 日;廖家堰断面水样取自 2010 年 12 月 13 日;府南河水样取自 2010 年 12 月 16 日;岷江水样取自 2011 年 2 月 23 日。

2.2.2 测定下限

根据《HJ168-2010 分析方法标准制修订技术导则》要求以 4 倍检出限作为测定下限, 测定下限约为 0.6mg/L。

2.3 实际水样分析

采用电位滴定和国标法同时测定 5 种实际水样

(包括饮用水源水和普通江河水), 计算相对误差, 结果见表 4。

从表 4 可见, 浓度较高的四个样比对结果良好, 相对误差均在 5% 以内, 而自来水样误差比较大。采用不同浓度的滴定剂做实验比对, 比对结果如表 5。

表 5 不同浓度的滴定剂对实验结果的影响

Tab. 5 Effect of different concentration of titrants on experimental results.

(mg/L)

Na ₂ C ₂ O ₄	0.001mol/L KMnO ₄ 0.001mol/L Na ₂ C ₂ O ₄		0.005mol/L KMnO ₄ 0.005mol/L Na ₂ C ₂ O ₄		0.01mol/L KMnO ₄ 0.01mol/L Na ₂ C ₂ O ₄	
	仪器值	手工值	仪器值	手工值	仪器值	手工值
0.5	0.44	0.62	0.52	0.80	0.62	0.85
	0.44	0.63	0.50	0.78	0.61	0.87
	0.45	0.66	0.49	0.80	0.65	0.85
	0.47	0.66	0.55	0.80	0.67	0.88
	0.19	0.68	0.52	0.80	0.66	0.88
	0.52	0.73	0.49	0.78	0.65	0.90
	0.42	0.66	0.50	0.77	0.63	0.87
	0.44	0.66	0.53	0.80	0.61	0.85
均值	0.42	0.66	0.51	0.79	0.64	0.87
相对误差 (%)	-16.0	+32.0	+2.00	+59.0	+27.0	+74.0

由表 5 可以看出, 在 0.001mol/L KMnO₄ 滴定 0.001mol/L Na₂C₂O₄ 过程中, 由于滴定剂浓度太低, 仪器寻找终点困难, 滴定速度缓慢, 偶尔会有错误的终点判定。选择 0.005mol/L KMnO₄ 滴定 0.005mol/L Na₂C₂O₄ 比较准确。此时电位滴定法的检出限变为 0.067mg/L, 测定下限约为 0.30mg/L。

由于仪器本身的特点, 无法用国标方法进行标定。即使用标准方法滴定后再用仪器标定, 结果也是不理想的, 估计原因在于标准方法和仪器判断终点的原理不同, 标准方法是根据颜色的变化来判定终点; 而电位滴定仪判定终点的方法是电位突跃, 所以不能用表 1 中 K₂ 的标定方法。而采用表 1 中 K₁ 的标定方法。如果采用空白水浴加热前先加硫酸(1+3)的方法进行标定, 但加了酸的空白再经过水浴加热后, 蒸馏水中各种微量的物质在酸性环境中还原性增强, 容易被高锰酸钾溶液氧化, 取出来后加入 10ml 0.01mol/L 草酸钠所消耗的实际高锰酸钾体积增加, 也意味着实际的标定体积增加, 因此 K 值也相应变小, 计算出来的样品含量也就偏低。此标定方法可能会出现误差有两点, 一是

空白水浴后加酸所带来的误差, 二是电位滴定时预加 7ml 高锰酸钾所带来的实验误差。尽管用 K₁ 的标定方法不能够完全排除空白所带来的误差, 但经过实验证明这个方法是可行的。

本方法的优点是滴定结果不受实验人员终点判定误差的影响, 缺点是等量滴定做样时间比较慢, 做空白需 2~3min, 样品需 5~8min, 标定需 8~10min, 仪器实验条件也可以设置为动态滴定, 但那样的结果准确性较差; 当室温低于 20℃, 经过保温处理, 在样品滴定结束后温度依然能够达到 60℃, 满足国标法中草酸钠和高锰酸钾的反应温度应保持在 60℃~80℃的要求。

参考文献:

- [1] 国家环保总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 223-226.
- [2] 潘佰其 潘瑜. K301 型高锰酸盐指数在线自动监测仪在环境分析中的应用[J]. 广东化工 2010 5(37): 224-225.