

# 气相分子吸收光谱法快速测定水中高锰酸盐指数

赵建平 沈璧君 赵洋甬 胡建林  
(宁波市环境监测中心 浙江宁波 315010)

**摘要** 以亚硝酸盐作为还原剂,通过间接测定亚硝酸盐的方式,建立了水中的高锰酸盐指数的快速定量分析方法。水样中的高锰酸盐加硫酸氧化后,用亚硝酸盐进行还原,再用分子光谱吸收法测定亚硝酸盐,从而间接测定高锰酸盐指数。结果表明,方法的检出范围为0~9mg/L,检出限0.29mg/L,平均回收率93.2~103.1%,相对标准偏差3.8~5.8%不高于10%。该方法具有测定快速、准确度高、浊度影响少、所用试剂安全环保的特点,特别适合于应急、在线监测、流动注射领域的仪器的开发与使用。

**关键词** 亚硝酸盐;高锰酸盐;气相分子吸收光谱法  
**中图分类号** O657.3

## Rapid Determination of $\text{COD}_{\text{Mn}}$ by Molecular Absorption Spectrometry

Zhao Jianping Shen Bijun, Zhao Yangyong, Hu Jianlin  
(Ningbo environmental monitoring center Ningbo Zhejiang 315010)

**Abstract** This study describes a novel fast quantitative analysis method used nitrite as reductive agent for the detection of Potassium Permanganate Index ( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ). The acidulated permanganate in water was firstly deoxidized by nitrite. Subsequently, the concentration of nitrite was detected by molecular absorption spectrometry. Due to the reaction between permanganate and nitrite, the readout signals were related to the concentration of potassium Permanganate Index. The results indicated a high sensitivity and stability with a detection limit of 0.29 mg/l (R.S.D.% was 3.8%~5.8%) and the recovery was 93.2%~103.1% ranging from 0 to 9mg/l. The proposed method is rapid and accurate, few disturbances from the turbidity of the water and environmentally friendly. Taking into account these advantages, this method represents a promising platform for environmental emergency monitoring, on-line analysis and flow injection instrument exploitation and application.

**Key words** Nitrite;  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ; Molecular absorption spectrometry

高锰酸盐指数为地表水体受有机污染物和还原性无机污染物污染程度的综合指标,是指在酸性或碱性的介质中以高锰酸盐为氧化剂处理水样时所消耗的氧,以氧的 mg/L 来表示<sup>[1]</sup>,一般采用水样被高锰酸盐氧化后用草酸钠还原,再用高锰酸盐滴定多余草酸钠的方法进行测定,对还原反应和加热氧化后高锰酸盐残留量

有较高要求。采用本方法可以在常温的条件下进行多余的亚硝酸盐测定,由于浊度等对分子光谱吸收法影响极少<sup>[2]</sup>,本方法特别适用浊度较大水体的高锰酸盐指数测定。

## 1 检测原理

水样加入硫酸呈酸性后,加入一定量的高锰酸盐溶液并在沸水浴(100℃)加热一定时间,剩余的高锰酸盐用亚硝酸钠还原并加入过量,再加入柠檬酸-

乙醇溶液,在柠檬酸的介质中,加入乙醇为催化剂,将亚硝酸盐瞬间转化为  $\text{NO}_2$ ,用载气载入气相分子吸收光管中,在 213.9 纳米波长处测定吸光值。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

分子吸收光谱仪(上海北裕公司), DG200 加热反应器(哈希公司)、高锰酸钾  $1/5\text{KMnO}_4=0.01\text{mol/L}$ 、1+3 硫酸、柠檬酸-乙醇溶液,  $C=0.5\text{mol/L}$  柠檬酸+10%乙醇、以上试剂均为分析纯。

### 2.2 试验方法

取 10mL 比色管,抽取样品 5mL,加入 0.5mL 高锰酸钾,3mL 硫酸(1+3)于 100° 温度 DG200 加热反应器加热 30 分钟,冷却后加入 100mg/L 亚硝酸钠 0.7mL,反应 3~5 分定容至 25mL,波长

收稿日期: 2011-03-08

基金资助: 国家水专项污染源应急监测技术体系研究(2009ZX07527-002-06)

作者简介: 赵建平(1971-),男,浙江宁波人,高级工程师

213.9nm 处,测定吸光度。

### 2.3 工作条件

锌空心阴极灯电流: 2.5mA; 工作波长 213.9nm; 氮气输入压力为 0.2MPa; 测量方法: 峰高; 积分时间 2.0min

## 3 结果与讨论

### 3.1 还原剂的选择

亚硝酸盐同高锰酸盐反应为无机反应中间产物少。分子吸收光谱法适用于海水地表水工业污水等各类水的测定,检出范围大<sup>[1]</sup>。

### 3.2 酸度的选择

消解完成后,按化学方程平衡计算,加入等摩尔亚硝酸盐(100mg/L) 0.7mL 还原。经试验,消解后可直接进分子吸收光谱仪进行检测,高酸性对测定无明显影响。

### 3.3 干扰的消除

由于水样消解后水样中原有亚硫酸盐等还原性物质已被氧化,不影响测定;高锰酸盐等被亚硝酸盐等还原,浓度较低亦已不影响测定。

### 3.4 工作曲线的制作

取新配 9.60 mg/L 高锰酸盐标准溶液 0.0、0.5、1.0、1.5…5.0,分别按实验步骤操作,测定吸光度并制作标准曲线,标准曲线为  $Y=0.0364x+5E-5$ ,高锰酸盐指数的线性范围为 0.0 ~ 9mg/L,相关系数为 0.999,检出限为 0.29 mg/L,低于国标 0.5 mg/L。

### 3.5 样品的检测及回收率与精密度

取不同浓度标准溶液及样品各 2 个,按实验方法进行检验,用标准曲线法求得高锰酸盐指数,结果

见表 1。

表 1 高锰酸盐指数的测定

样品	均值/ $\mu\text{g}$	加标量/ $\mu\text{g}$	测定/ $\mu\text{g}$	加标回收率/%	相对标准偏差/%
标准1(203138)	7.44	3.72	11.05	98.5	4.7
标准2(203137)	2.38	2.38	4.79	101.3	3.8
样品1	8.44	5.21	13.08	93.2	5.8
样品2	3.20	4.22	7.52	103.1	4.2

\* 均平行测定 5 次。

### 3.6 不同分析方法的比较

不同分析方法的比较,见表 2。

表 2 不同分析方法的比较

样品	国标GB11892-89/( $\mu\text{g/mL}$ )	本法/( $\mu\text{g/mL}$ )
标准	5.24、5.62、4.88、5.58、	5.02、5.32、4.97、5.12、
1(203136)	4.91、4.99、5.10、5.22	5.21、5.19、4.98、5.26
标准	3.70、3.69、3.85、3.92、	3.51、3.81、3.66、3.72、
2(203135)	3.51、3.48、3.65、3.81	3.64、3.55、3.71、3.90
样品1	8.30、8.45、8.46、7.90、	8.34、8.47、8.20、7.96、
	7.96、8.01、8.25、8.46	8.02、8.41、8.12、8.26

经 t 检验,本法与国标监测结果无明显区别。

## 4 结论

采用 DG200 加热反应器消解,用亚硝酸盐还原后,直接用分子吸收原子吸收光谱法进行测定的方法。具有测定快速、准确度高、浊度影响少、所用试剂安全环保的特点,特别适合于应急、在线监测、流动注射领域的仪器的开发与使用。

## 参考文献

- [1] 国家环境保护总局等编. 水和废水监测分析方法(第四版). 2002.223-224
- [2] 魏复盛,等. 水与废水监测分析方法指南(上册) [M]1997:225-240
- [3] 周天泽编著. 化学分析测试中的干扰消除 [M]. 首都师范大学出版社,1996,50
- [4] 海洋监测规范. 第四部分,海水分析. GB/T17378.4-2007,101
- [5] 华东师范大学无机化学教研组等编著. 无机化学. 华东师范大学出版社,1997
- [6] 水质亚硝酸盐氮的测定. 分光光度法, GB/T 7493-1987