

# 水中高锰酸盐指数测定过程的质量控制研究

曹慧\*, 董娟

(乌鲁木齐市米东区疾病预防控制中心, 乌鲁木齐 831400)

**摘要:** 随着我国经济的发展, 人们对于水质的要求也越来越高, 为了保护好水资源, 我们需要做好水质监测工作, 实时监测水质的各项指标, 及时发现水质变化趋势, 并进行分析和预测。高锰酸盐指数 (COD<sub>Mn</sub>) 作为评价水体中有机物及还原性无机物污染程度的关键指标, 其准确测定具有重要意义。本文旨在探讨水中高锰酸盐指数测定过程中的质量控制方法, 以提高测定结果的准确性和可靠性。

**关键词:** 高锰酸盐指数; 水质监测; 质量控制; 准确性; 可靠性

## Quality control study on the determination of permanganate index in water

CAO Hui\*, DONG Juan

(Urumqi Midong District Center for Disease Control and Prevention, Urumqi 831400, China)

**ABSTRACT:** With the development of China's economy, people's requirements for water quality are getting higher and higher. In order to protect water resources, we need to do a good job of water quality monitoring, real-time monitoring of water quality indicators, timely find the trend of water quality changes, and analysis and prediction. The accurate determination of the permanganate index (COD<sub>Mn</sub>), as a key indicator for evaluating the degree of pollution by organic matter and reductive inorganic matter in water bodies, is of great significance. The purpose of this paper is to discuss the quality control methods during the determination of permanganate index in water in order to improve the accuracy and reliability of the results.

**KEY WORDS:** permanganate index; water quality monitoring; quality control; accuracy; reliability

## 0 引言

随着工业化和城市化的快速发展, 水体污染问题日益严重。高锰酸盐指数 (COD<sub>Mn</sub>) 作为评价水体中有机物及还原性无机物污染程度的重要指标, 其准确测定对于水质的监测和评估具有重要意义。高锰酸盐指数的测定以高锰酸钾为氧化剂, 从而得出水样中易被强氧化剂高锰酸钾溶液氧化的还原性物质所消耗的氧化剂含量来测试水中所含有的还原性无机物的含量是否超

过阈值的标准<sup>[1]</sup>。高锰酸盐指数值愈高, 则水质受到的污染程度愈严重。近几年文献报道高锰酸盐指数的测定方法较多, 主要有滴定法, 该方法按测定溶液的 Cl<sup>-</sup> 含量不同, 分为酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法, 当 Cl<sup>-</sup> 含量高于 300 mg/L 时, 采用碱性高锰酸钾法; 对于较清洁的地面水和被污染的水体中氯化物含量不高 (Cl<sup>-</sup> < 300 mg/L) 的水样, 常用酸性高锰酸钾法<sup>[2]</sup>。水源中有机物的种类和浓度不同, 会直接影响高锰酸盐的氧化能力和反应速率: 随着温度升高, 有机物的生物降解速率加快,

\* 通信作者: 曹慧, 副主任技师, 干部, 研究方向为卫生检验。E-mail: 1176220554@qq.com

\*Corresponding author: CAO Hui, Deputy Chief Technician, Cadre, Urumqi Midong District Center for Disease Control and Prevention, Urumqi 831400, China. E-mail: 1176220554@qq.com

导致高锰酸盐指数下降；另外，光照会影响水中有机物的降解速率，从而影响高锰酸盐指数的值<sup>[3]</sup>。高锰酸盐指数是一个条件性相对指标，实验过程中的反应机理偏复杂，容易受多方面因素影响，致使高锰酸盐指数测定值的准确度和稳定度不高<sup>[4]</sup>。因此，加强水中高锰酸盐指数测定过程的质量控制至关重要。

## 1 水中高锰酸盐指数测定方法

高锰酸盐指数的测定主要采用 GB/T 5750.7-2023《生活饮用水标准检验方法第7部分：有机物综合指标》中酸性高锰酸钾滴定法。在该方法原理是在酸性条件下，水样中的有机物及还原性无机物在高锰酸钾的氧化作用下被氧化，通过测定剩余的高锰酸钾量来计算 COD<sub>Mn</sub> 值。该方法具有操作简便、快速等优点，但同时也存在易受干扰、准确度高问题。

## 2 质量控制措施

为确保水中高锰酸盐指数测定的准确性和可靠性，应采取以下质量控制措施：

### 2.1 样品采集与保存

使用清洁、干燥的玻璃瓶采集水样，确保采集的样品具有代表性。样品应保存在暗处、低温（4℃）条件下，避免阳光直射和高温影响。同时，避免使用橡胶塞或其他可能释放氧气的密封材料，以防止样品中的有机物被氧化。

### 2.2 试剂的配制及标定

#### 2.2.1 高锰酸钾溶液的配制

市售高锰酸钾试剂纯度一般到 99%~99.5%，在制备和储存的过程中，常常混入少量的二氧化锰以及其他杂质，因此不能直接配制使用。高锰酸钾能与水中的有机物缓慢发生反应，会促使高锰酸钾进一步分解，见光则分解得更快。由于高锰酸钾溶液的不稳定性，在分析过程中需要用草酸钠标准溶液进行校正，由化学平衡原理可知，如果提升反应体系中反应物的浓度的话，就会导致化学反应的平衡朝生成物方向转移，所以，通常如果提升高锰酸钾溶液的浓度，就会增长高锰酸钾的氧化性，从而造成高锰酸钾指数的测定结果发生正偏差的现象，大量测定实验证明：当高锰酸钾的浓度过大的时候，就会发生分解化学反应，瓶壁上会产生二氧化锰黑色沉淀，而产生的这些二氧化锰又会催化高锰酸钾分解，加剧其分解现象；另外如果储存时间过长的话，也是会出现这种现象，所以，在配制溶液的时候，务必选用砂芯漏斗进行过滤，将溶液中的二氧化锰颗粒清除干

净，以延长氧化剂的使用时间<sup>[5]</sup>。对于滴定反应来说，标准溶液的浓度对于测定结果的准确度至关重要，邹绍锋等<sup>[6]</sup>通过使用不同浓度的高锰酸钾滴定标准样品发现高锰酸钾溶液浓度应控制在 0.098~0.010 mol/L 范围内，测定结果的准确度更高。

#### 2.2.2 草酸钠及硫酸(1+3)溶液的配制

水质高锰酸盐指数分析中，高锰酸钾浓度是用草酸钠标定的，因此使用基准草酸钠经 120℃ 烘干 2 h 冷却之后准确称量。将溶液配制成 0.1 mol/L 的溶液，配置完成后，要及时密封，同时，还要将其存放到阴暗处，但不能潮湿<sup>[7]</sup>。硫酸(1+3)溶液配制好后要用高锰酸钾滴至微红色，滴加高锰酸钾的目的就是使酸溶液保持一个氧化状态，将水中的还原性物质全部氧化。此外生成的微量还原产物 Mn<sup>2+</sup> 在后续的实验还会起到一个诱导催化的作用。

### 2.3 加热温度

温度是影响测定结果的关键因素之一，温度越高，氧化能力越强，所以要准确控制好温度。

#### 2.3.1 水浴加热

水浴温度不仅与水浴锅的加热功率、密封圈密封程度以及加水量密切相关，还受海拔、气压和外界温度影响较大<sup>[8]</sup>。水浴加热时，水浴锅内水位要高于锥形瓶内样品的液面的三分之二，使样品完全充分反应，放入水浴锅中的样品数量不宜过多，剩余 3/4 的空间用密封圈封住，使水浴锅的水温不会下降速度过快，从而提高测定结果准确度<sup>[9]</sup>。

#### 2.3.2 电热板加热

吴锦等<sup>[10]</sup>为解决国标酸性高锰酸钾滴定法测定水中高锰酸盐指数加热时间长、上样数量少、起始时间难判断、试验过程观察不直观的问题，对加热方式进行了优化，采用电热板代替水浴加热，通过对比试验验证得出结论：当使用电热板（奥谱勒 GHP400P 石墨消解仪），环境温度 26℃，设定 200℃ 加热 7 min，可高效、准确测定水中高锰酸盐指数。如若使用不同类型的电热板或环境温度变化比较大，实验条件要重新确认。

### 2.4 加热时间

加热反应是高锰酸钾氧化水样还原物质的极其重要环节，水浴中水温越高，反应速度越快，相同时间段内高锰酸钾氧化水样中还原物质越多，水样的高锰酸盐指数测定值越大，相反则越小。每个地区由于海拔不同，水的沸点会有差异，随着海拔的升高，水的沸点也会降低，可以使用高、中、低三种浓度

制标准样品来确定适合自己实验室的最佳水浴时间, 进而得到准确的测定结果。

本实验室海拔 980 m, 水的沸点为 98°C, 室内温度 21°C,

通过沸水浴加热的方法, 探究不同加热时间对高锰酸盐指数测定结果的影响。表 1 列出了在保持沸腾状态下, 不同加热时间对其分析结果的准确度影响。

表 1 在沸腾状态下不同加热时间对分析结果的影响  
Table 1 The effect of different heating times on the analytical results in the boiling state

标准样品编码	标样范围值(mg/L)	实验结果(mg/L)				
		27 min	28 min	30 min	32 min	33 min
B22080092	1.41±0.08	1.30	1.35	1.40	1.46	1.52
B22050091	2.50±0.27	2.16	2.35	2.60	2.68	2.82
B23120147	3.53±0.18	3.27	3.41	3.50	3.65	3.82

由表 1 可知, 测定结果与加热时间成正比, 加热时间越长则结果越大, 由实验可得水浴加热 30 min 时, 标样测定结果最接近真值, (30±2) min 符合高锰酸盐指数的标样范围值要求。因此, 同一批样品在测定时应严格控制统一加热时间, 加热时间以 30 min 为最佳, 这样可以提高数据的准确度。

## 2.5 滴定过程

滴定过程的实质是草酸钠与高锰酸钾的化学反应, 对反应温度、反应速率以及反应终点的控制有利于反应完全、迅速发生, 使检测结果更加准确<sup>[11]</sup>。

### 2.5.1 滴定温度的影响

沸水浴取出后, 趁热加入 10 mL 0.0100 mol/L 草酸钠标准使用溶液还原水浴后剩余高锰酸钾, 草酸钠为强碱弱酸盐, 在酸性溶液中易形成草酸, 溶液温度越高, 草酸就越易挥发<sup>[12]</sup>, 温度高于 90°C 会造成草酸钠部分分解<sup>[13]</sup>, 导致结果偏低, 因此水浴结束后稍冷再加入草酸钠标准溶液。

滴定温度对高锰酸钾与草酸钠反应的速率有很大影响。李兰芳等<sup>[14]</sup>通过研究表明, 当滴定温度低于 75°C 时, 反应速率减慢, 导致滴定终点延后, 消耗高锰酸钾溶液的量偏高, 则检测结果偏高; 当滴定温度高于 85°C 时, 草酸容易发生分解 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ), 从而导致消耗的高锰酸钾溶液消耗量减少, 测定结果偏低。所以, 滴定温度应控制在 75~85°C, 以保证分析结果的准确性。

### 2.5.2 滴定时间的影响

高锰酸钾与还原性物质发生反应生成的  $\text{Mn}^{2+}$  具有催化作用, 反应初始,  $\text{Mn}^{2+}$  生成量较少, 反应速率较慢, 此时, 应减慢滴定的速度。随着反应的进行,  $\text{Mn}^{2+}$  生成量增多, 反应加速,

此时, 应加快滴定液滴出的速度, 反应后期, 随着反应物浓度降低, 反应速率减慢, 此时, 应再次减缓滴定液滴出速度, 由于高锰酸钾不太稳定, 终点颜色比较淡, 因此, 接近终点时要减慢滴定速度, 可将锥形瓶置于白纸或其他颜色背景上观察颜色变化, 0.5 min 不褪色即可认为达到终点<sup>[15]</sup>。

### 2.5.3 滴定终点

滴定终点的判定标准为: 滴定至溶液刚出现粉红色, 并保持 30 s 不褪色。滴定终点受到多方面因素的影响: 一方面会因为滴定温度的过高, 导致草酸钠部分分解, 从而消耗的高锰酸钾溶液减少, 这种情况属于滴定终点已经到达但是检测结果不准确, 检测结果整体偏低; 另一方面, 滴定温度的过低, 会导致氧化还原反应的进度缓慢, 此时随着高锰酸钾溶液的不断滴入, 会因为未完全反应产生假的滴定终点, 此时也会造成检测结果的偏低<sup>[16]</sup>。

## 2.6 空白试验

空白试验值的大小可反映出个实验室及其分析人员的水平、实验用水和化学试剂的纯度、玻璃容器的洁净度、分析仪器的性能、实验室内部环境的污染状况。空白试验值低, 数据离散程度小, 分析结果的精度随之提高, 它表明分析方法和分析操作者的测试水平较高。当空白试验值偏高时, 应全面检查试验用水、试剂、量器和容器的沾污情况、测量仪器的性能及试验环境的状态等, 以便尽可能地降低空白试验值。实验过程中稀释用水和溶液配制用水须取同一批纯水, 以降低实验用纯水对测定结果的影响<sup>[17]</sup>。

检测用水空白值不达标对分析结果产生的影响在进行标准样品分析时更为明显。原因在于分析标准样品及盲样考核时, 取

10.00 mL 浓样稀释定容到 250.0 mL 进行检测分析。这一过程使用的检测用水空白值若达不到标准方法要求,产生的正干扰在结果计算时不能完全扣除。研究表明,空白值每增加 0.10 mg/L,会导致测定结果偏高 0.096 mg/L<sup>[18]</sup>,实验证明,空白值应不超过 0.40 mg/L。

### 2.7 数据处理与分析

对实验数据进行严格审查,剔除异常值。使用统计学方法对数据进行处理和分析,以提高结果的准确性和可靠性。此外,与历史数据和标准值进行对比分析,评估测定结果的合理性和可靠性。

## 3 质量控制在高锰酸盐指数测定中的重要性

质量控制在水中高锰酸盐指数测定过程中具有至关重要的作用。通过实施严格的质量控制措施,可以减少实验误差、提高测定精度、保证数据的可比性和可追溯性。同时,质量控制还有助于发现潜在的问题和偏差,为改进实验方法和提高测定水平提供有力支持。此外,随着科技的进步和方法的不断改进,质量控制在水质监测领域的应用也将更加广泛和深入。

## 4 结论

综上所述,水中高锰酸盐指数测定过程的质量控制对于确保测定结果的准确性和可靠性具有重要意义。严格按照标准方法进行实验操作,遵循正确的步骤和顺序。遵循正确的试剂配制方法,控制加热时间和温度,确保反应充分进行。同时,注意观察实验过程中的变化,及时记录实验数据,以便后续分析和处理。选用低、中、高三个浓度的质控样品进行分析测定,确定适合自己实验室的最佳反应温度和时间。通过实施一系列的质量控制措施,可以提高实验数据的准确性和可靠性,为水质监测和评估提供有力的数据支持。

### 参考文献

- [1] 裴楠.酸性高锰酸盐指数影响因素分析[J].科技资讯,2015,13(29):204-205.
- [2] 魏晓霞,赵成,李乾坤,等.饮用水中高锰酸盐指数的测定方法研究[J].陇东学院学报,2023,34(05):47-51.
- [3] 林诗琦.高锰酸盐指数的影响因素[J].辽宁化工,2023,52(10):1536-1538.

- [4] 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(05):22-28+58.
- [5] 乔莉莉,朱慧.影响高锰酸盐指数测定值的因素[J].中国新技术新产品,2010,(21):1.
- [6] 邹绍锋,李小燕,杜玉栋,等.浅析影响高锰酸盐指数准确度的因素[J].石油化工应用,2022,41(03):116-119.
- [7] 胡伟.水质高锰酸盐指数测定中误差来源与控制分析[J].皮革制作与环保科技,2022,3(19):13-14,17.
- [8] 乔莉莉,朱慧.影响高锰酸盐指数测定值的因素[J].中国新技术新产品,2010,(21):1.
- [9] 负萍.影响高锰酸盐指数样品考核空白值测试结果准确性的因素研究与控制[J].安徽化工,2023,49(01):159-163.
- [10] 吴锦,袁少伟.电加热板加热法测定水中高锰酸盐指数研究[J].江淮水利科技,2022,(05):10-12,26.
- [11] 陈丛妍.高锰酸盐指数测定的关键问题研究和改进[A].中国环境科学学会2021年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(四)[C].昆山市:昆山市建设工程质量检测中心,2021:4.
- [12] 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):182-183,173.
- [13] 董琼蕃.酸性法高锰酸盐指数测定误差探究[J].环境与发  
展,2020,(07):108-109.
- [14] 李兰芳,葛茂中,刘慧,等.准确测定高锰酸盐指数的条件因素分析[J].工业水处理,2020,40(03):107-110.
- [15] 秦艺艺,于森.浅谈水中高锰酸盐指数测定的影响因素[J].内蒙古水利,2022,(02):68-69.
- [16] 陈燕.酸性法测定地表水高锰酸盐指数影响因素探析[J].江西化工,2022,38(02):110-112.
- [17] 朱淑芳,EHENEDEN L,宁海军,等.高效原油污染降解菌的筛选、鉴定及菌群的构建[J].生物技术通报,2021,37(04):107-115.
- [18] 翁学贵,罗俊超.测准高锰酸盐指数考核样的实践经验[J].环境科学导刊,2014,33(Z1):83-85.

### 作者简介



曹慧,副主任技师,干部,研究方向为卫生检验。