

高锰酸盐指数化学反应原理及影响因素探究

梁恒德¹, 牛琼燕², 张振渊¹, 崔琴^{3*}

(1. 甘肃省定西水文站, 定西 743000; 2. 甘肃省水文站, 兰州 730000; 3. 甘肃省疾病预防控制中心, 兰州 730000)

摘要: 高锰酸盐指数是基于氧化还原反应的一种滴定分析, 用来表征水体中部分有机物和无机还原性物质的污染程度。本文探讨了酸性高锰酸钾法的反应原理, 阐明了高锰酸盐指数检测中可能存在的误差来源, 以期提高水质检测中的准确度。发现高锰酸盐指数的准确度受滴定误差、氧化反应误差及其他误差等多种因素影响。在分析这些误差来源的基础上, 提出了实验操作中的有效解决办法和注意事项。

关键词: 高锰酸盐指数; 化学反应原理; 水质检测; 影响因素; 氧化还原反应滴定法

Study on the principle and influencing factors of permanganate index chemical reaction

LIANGH Heng-De¹, NIU Qiong-Yan², ZHANG Zhen-Yuan¹, CUI Qin^{3*}

(1. Gansu Dingxi Hydrological Station, Dingxi 730000, China; 2. Gansu Hydrological Station, Lanzhou 730000, China;
3. Gansu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: The permanganate index is a titration analysis based on redox reactions used to characterize the degree of organic and inorganic reducing substances in water. The explores the reaction mechanism of the acidic potassium permanganate method and elucidates the possible sources of error in the detection of permanganate index, in order to improve the accuracy of water quality testing. In summary, the accuracy of the permanganate index can be affected by various factors, including titration errors, oxidation reaction errors, and other sources of error. The effective solutions and precautions for experimental operations based on an analysis of these sources of error.

KEY WORDS: permanganate index; principle of chemical reaction; water quality testing; influencing factors; REDOX reaction titration

0 引言

高锰酸盐指数是反应地表水、地下水以及生活饮用水中可被高锰酸钾氧化的有机物和无机物含量的指标, 通常以氧的含量表示, 是水质检测中一项重要的评价指标。目前高锰酸盐指

数的测定方法有多种, 包括滴定法、分光光度法、化学发光法、气相分子吸收光谱法、流动分析法及其他在线检测技术^[1]。滴定法以操作简单、应用方便、准确度高普遍应用于地表水 (GB 11892—1989)、地下水 (DZ/T 0064.68—2021)、生活饮用水 (GB/T 5750.7—2023)、工业循环冷却水 (GB/T 15456—2019) 等。自

基金项目: 甘肃省自然科学基金“甘肃省黄河流域农村饮用水卫生状况及水质分布特征研究”(21JR7RA655)

Fund: Natural Science Foundation of Gansu Province, Study on the Hygiene of Rural Drinking Water and its Water Quality Distribution Characteristics in the Yellow River Basin of Gansu Province (21JR7RA655)

*通信作者: 崔琴, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为水、环境卫生检验检测。E-mail: 249007537@qq.com

*Corresponding author: CUI Qin, Master, Associate Senior Technician, Gansu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Lanzhou 730000, China. E-mail: 249007537@qq.com

国标 GB 11892—1989 颁布以来, 学者在检测用水、空白实验、溶液配制、酸度、滴定温度控制、误差来源分析、数据处理、加标回收率、影响因素探究等方面进行了较多研究^[2-4], 也有学者在不同海拔地区、水样的不同处理方式、不同加热时间、实验室能力验证、不确定度等做了实证研究, 得出高锰酸盐指数影响因素较多^[5-7], 还有学者将高锰酸盐指数与其他检测项目的相关性进行了分析研究^[8-10]。但缺乏阐明化学反应机理, 进而分析误差来源, 从而指导实验操作。本文以广泛使用的酸性高锰酸钾滴定法为研究对象, 阐述其化学反应机理, 明确影响因素, 指出操作过程的注意事项, 对提高检测准确度、减少误差来源具有重要指导意义和实际应用价值。

1 材料与方法

1.1 实验部分

1.1.1 仪器与试剂

仪器: 电热恒温水浴锅 HH-S8 型 (北京科伟永兴仪器有限公司); 酸式滴定管 25 mL; 移液管 10 mL; 锥形瓶 250 mL (天津玻璃仪器厂); 计时器; 玻璃砂芯漏斗。

试剂: 高锰酸钾 AR (北京化工厂); 草酸钠 GR (天津市北联精细化学品开发有限公司); 硫酸 AR (北京化工厂); 蒸馏水。

1.1.2 溶液配制

(1) 高锰酸钾标准贮备液 [$c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$]: 称取 3.2 g 高锰酸钾溶于蒸馏水中, 加热煮沸 10~15 min, 避光放置 2 周, 用玻璃砂芯漏斗过滤后, 滤液贮于棕色瓶置于暗处保存^[11]。

(2) 高锰酸钾标准使用液 [$c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$]: 吸取 100 mL 上述高锰酸钾标准贮备液, 用蒸馏水稀释至 1000 mL, 贮于棕色瓶中, 使用当天应进行标定^[11]。

(3) (1+3) 硫酸: 硫酸与蒸馏水按 1:3 比例混匀 (注意: 应将硫酸缓慢加入水中, 加入过程中使用玻璃棒不断搅拌), 趁热加入高锰酸钾标准使用液使得溶液出现微红色且不退色^[11]。

(4) 草酸钠标准贮备液 [$c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1000 \text{ mol/L}$]: 将草酸钠在 120°C 干燥 2 h 冷却至室温后称取 6.705 g 溶于水, 定容到 1000 mL 容量瓶中^[11]。

(5) 草酸钠标准使用液 [$c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.0100 \text{ mol/L}$]: 吸取 100.00 mL 上述草酸钠标准贮备液, 定容到 1000 mL 容量瓶中^[11]。

1.1.3 分析步骤

(1) 分取 100.0 mL 样品 (或酌情少取, 用水稀释至 100 mL) 于 250 mL 锥形瓶中^[11]。

(2) 加入 5 mL (1+3) 硫酸, 混匀。

(3) 加入 10.00 mL 高锰酸钾标准使用液, 摇匀, 放入沸水浴中加热 30 min (从水浴重新沸腾计时), 沸水浴液面高于锥形瓶内溶液的液面^[11]。

(4) 取下锥形瓶, 趁热加入 10.00 mL 草酸钠标准使用液, 摇匀。趁热用 0.01 mol/L 高锰酸钾标准使用液滴定, 滴定终点为溶液刚显粉红色且 30 s 不退色, 记录高锰酸钾标准使用液消耗量 V_1 ^[11]。

(5) 空白实验: 取 100 mL 蒸馏水, 重复以上步骤, 记录高锰酸钾标准使用液消耗量 V_0 ^[11]。

(6) 高锰酸钾溶液的标定: 将上述滴定完毕的溶液加热至约 80°C, 准确加入 10.00 mL 草酸钠标准使用液, 用高锰酸钾标准使用液滴定至终点, 记录高锰酸钾溶液的消耗量 V_2 , K 值是 $10/V_2$ ^[11]。

1.1.4 结果表示

高锰酸盐指数 (I_{Mn}) 以单位体积消耗氧的质量来表示 (O_2 , mg/L), 按照下述公式计算质量浓度:

$$I_{Mn} = \frac{\left[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} \right] \times c \times 8 \times 1000}{100} \quad (1)$$

样品需要经稀释测定时, 按照公式 2 计算:

$$I_{Mn} = \frac{\left\{ \left[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} \right] - \left[(10 + V_0) \frac{10}{V_2} - 10 \right] \times f \right\} \times c \times 8 \times 1000}{V_3} \quad (2)$$

式中: V_1 —滴定样品消耗高锰酸钾使用液的体积, 单位为 mL;

V_2 —标定高锰酸钾时消耗高锰酸钾使用液的体积, 单位为 mL;

V_0 —滴定空白消耗高锰酸钾使用液的体积, 单位为 mL;

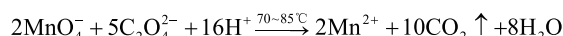
V_3 —稀释样品时, 取样品的体积, 单位为 mL;

c —草酸钠标准使用液浓度, 为 0.0100 mol/L;

f —稀释样品时, 蒸馏水的占比 (例如 20 mL 样品用水稀释到 100 mL, $f = \frac{100-20}{100} = 0.8$)。

1.2 化学反应原理

酸性高锰酸钾法测定水中高锰酸盐指数涉及滴定分析和氧化还原反应。其反应方程式如下:



1.2.1 滴定分析

滴定分析是化学定量分析中最常用方法, 测定操作简便、快速, 准确度高, 通常用于测定常量组分。就是将一种已知准确浓度的标准溶液, 滴加到已知体积的被测物质的溶液中, 与被测物质定量反应到化学计量点, 根据标准溶液的浓度和用量, 计算被测组分的含量。按照滴定方式可分为直接滴定、返滴定、置换滴定、间接滴定法。因测定过程以测量标准溶液的体积为基础, 所以又叫容量分析, 高锰酸盐指数属于返滴定法^[12]。滴定过程中颜色发生突变的点是滴定终点, 两种物质定量反应完全为化学计量点, 化学计量点需要添加指示剂来显色, 通常滴定终点与化学计量点不完全一致, 因此造成的误差是滴定误差。由于检测人员对颜色变化敏感程度的差异, 出现的误差也在此范围内。

1.2.2 氧化还原反应

高锰酸盐指数反应过程属于氧化还原反应。氧化还原反应是氧化还原电对根据能斯特公式建立在氧化还原平衡基础上的化学反应。在自然界中普遍存在,反应机理复杂,除了受参加反应的氧化还原电对本身性质的影响外,还与反应物的浓度、反应温度、催化剂、诱导反应等密切相关^[12]。因此高锰酸盐指数是一个相对的条件性测试指标,结果与测定条件密切相关。

(1) 反应物浓度:通常情况下,反应物浓度越大,反应速率越快。酸性高锰酸盐指数所用使用液当量浓度是0.01 mol/L,一般来说,草酸钠需要准确配制,高锰酸钾溶液不能高于0.01 mol/L,可稍低于0.01 mol/L,已有研究发现,高锰酸钾的浓度在0.0100~0.0098 mol/L为宜^[13]。

(2) 温度:根据碰撞理论,升高温度可以增加反应物之间的碰撞概率,增加活化分子或活化离子的数量,从而提高反应速率^[12]。酸性溶液中,高锰酸钾与草酸钠在室温下反应速率缓慢。升高温度,反应速率加快,温度每增加10°C,反应速率增大2-3倍。如果温度在80°C左右,反应速率会大大提高。

(3) 催化剂:催化反应的历程非常复杂,在反应中,由于催化剂的存在,会产生一些不稳定的中间体,改变原有的历程,或降低反应的活化能,从而改变反应速率。如 MnO_4^- 为滴定剂,测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的反应中,反应刚开始时,速率极慢,若提前在溶液中加入微量的 Mn^{2+} ,可大大提高反应速率,这种生成物本身就有催化作用的反应叫作自催化反应^[12]。在实际操作中,滴入第一滴高锰酸钾溶液时,先摇匀,等待反应生成 Mn^{2+} 。

(4) 诱导反应:由于一个反应的发生,促使另一个反应进行的现象。如高锰酸钾氧化 Cl^- 的反应速率极慢,当溶液中存在 Fe^{2+} 时,高锰酸钾和 Fe^{2+} 的反应可以加速高锰酸钾和 Cl^- 的反应。其中高锰酸钾氧化 Cl^- 的反应称之为受诱反应,高锰酸钾和 Fe^{2+} 的反应称之为诱导反应。高锰酸钾称之为作用体, Fe^{2+} 称之为诱导体, Cl^- 称之为受诱体^[12]。诱导反应在滴定分析中往往不利于准确测定。

2 结果与分析

2.1 滴定反应误差

2.1.1 滴定终点

接近终点时,应减慢滴定速度并充分摇匀,一般粉红色保持30秒以上不退色,即为滴定终点。滴定至终点后,因空气中的还原性气体和颗粒物会消耗高锰酸钾,出现的粉红色会消失。由于个人对颜色的敏锐程度差异,有人偏深,有人偏浅,在实际工作中观察颜色变化一般以同一检测人员所看到为准,但红色深浅需整个实验过程保持一致。

2.1.2 滴定管与移液管规范使用

滴定反应定量依据就是滴定管与移液管,在实际操作中滴定管与移液管的规范使用对于提高准确测定有重要意义。

(1) 使用前:应该仔细检查移液管、滴定管下口是否完整,刻度线位是否清晰,是否经过检定,检查合格后方可使用。下口容易在使用过程中碰伤,如下口不完整,一定要更换移液管、滴定管。滴定管在使用前还应该试漏,确保磨口处不漏液。

(2) 吸液:移液管与滴定管吸取溶液前应先润洗。移液管润洗过程,用右手的拇指和中指捏住移液管的上端,将管的下口插入欲吸取的溶液中,插入不要太浅或太深,一般为10~20 mm处,太浅会产生吸空,把溶液吸到洗耳球内弄脏溶液,太深又会在管外黏附溶液过多,左手拿洗耳球,接在管的上口端将溶液慢慢吸入,先吸入该管容量的1/3左右,用食指按住管口,取出后横持,转动管使溶液接触到刻度以上部位,以置换内壁的水分,然后将溶液从管的下口放出弃去,如此反复洗3次^[14]。润洗后吸取溶液至刻度以上,立即用食指按住管口。

(3) 调节液面:将移液管提升离开液面,保持直立,略微放松食指(有时可微微转动吸管)使管内溶液慢慢从下口流出,直至溶液的弯月面底部与标线相切为止,立即用食指压紧管口。将尖端的液滴靠壁去掉,移出移液管,插入承接溶液的器皿中^[14]。在移动过程中下口容易漏掉溶液,解决办法是将取好溶液的移液管靠到承接器皿外壁微微转动移液管,待液面相切时,将承接器皿移动,使得移液管靠在承接器皿内壁放出溶液。

(4) 放出溶液:将承接溶液的器皿倾斜,移液管保持直立,下口紧靠承接溶液器皿内壁,稍松开食指,让溶液沿瓶壁缓缓流下,流出后下口接触瓶内壁约15秒后,再将移液管移去,残留在管末端的少量溶液除非有特别说明,不可用外力强制其流出^[14]。煮沸完成后加草酸钠过程中,水蒸气容易附着在刻度管外壁上,因此加完后应使用滤纸擦干。在开始滴定前,注意将滴定管下端悬挂的半滴溶液靠到锥形瓶外侧。

(5) 读数:滴定前调整高锰酸钾的液面,棕色管液面不好判断,需要脱离铁架台调整液面回零,注意眼睛要与液面平行,滴定管竖直,读数亦如此,读数后注意回零。

2.2 氧化反应误差

2.2.1 反应温度

高锰酸钾与草酸钠反应的适宜温度在70~85°C之间,过低则反应速率缓慢,使得终点出现延迟,进而使测定结果偏高。高于90°C,草酸钠在酸性条件下容易部分分解,使得草酸钠消耗量增大,进而使高锰酸钾消耗量降低,测定结果偏低。因此煮沸完成后,移出锥形瓶,稍冷后添加草酸钠。滴定过程注意温度控制,如果温度低,可再加热。

2.2.2 酸度

一般酸度应该控制在0.5~1 mol/L。酸度过低,使得高锰酸钾发生分解反应生成二氧化锰。酸度过高,草酸钠容易分解。因此购买合格硫酸产品,准确配制1+3硫酸,严格控制加酸体积。

2.2.3 催化剂

由于刚开始反应尚未生成催化剂 Mn^{2+} ,因此刚开始滴定时,

速度宜慢。第一滴高锰酸钾溶液滴入后,不断摇动溶液,当紫红色褪去后再滴入第二滴,待溶液中 Mn^{2+} 产生后,反应速率加快,滴定速度也就可适当加快,但也决不可使 $KMnO_4$ 溶液连续流下,过快会导致高锰酸钾来不及与草酸钠反应,在热的酸性溶液中分解。为了使反应加快,可以滴定前加一两滴 1 mol/L $MnSO_4$ 。

2.3 其他误差来源

2.3.1 加热条件

高锰酸盐指数是一个条件性指标,水浴加热条件包括加热时间、沸点以及水溶液面高度^[15]。应该严格按照规范控制加热时间,时间超出或不足都会导致测定结果改变。《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892—1989)中明确指出,沸水温度为 98°C ,但对于高海拔地区,沸点会降低,因此需要注明水的沸点。但在能力验证等具体实验中,需要合格的测定结果。解决办法是延长加热时间,可利用已知质控样品对延长进行多次验证,确定适合本地区的加热时间。水溶液面高低关乎三角瓶内溶液受热的均匀程度,加热过程中液面会下降,有必要预留足够的水溶液面高度,控制加热过程水溶液面高于三角瓶内溶液液面。煮沸最好在同一个时间内,同步消除环境系统变化带来的误差。

2.3.2 空白实验

空白实验参与稀释时高锰酸盐指数计算,与高锰酸钾溶液的浓度、环境、试剂、蒸馏水等因素相关。已有研究表明,空白实验计算出的高锰酸盐指数一般不超过 0.5 mg/L ^[3]。控制空白实验的大小决定测定的准确性和可靠程度。在其他因素可控的情况下,水中还原性物质以及纯度直接决定空白实验大小。一般来说,溶液配制,样品稀释等所用水一般为新制的蒸馏水,久置蒸馏水会带来误差。为减小偶然误差,空白实验应进行平行样测定。

2.3.3 氯离子

氯离子的存在会干扰高锰酸盐指数的测定。高锰酸钾对氯离子的氧化缓慢,但是在二价铁离子的存在下,发生诱导反应,高锰酸钾氧化氯离子消耗高锰酸钾使得实验结果偏大。规范中指出氯离子小于 300 mg/L 时直接测定,如大于 300 mg/L ,需稀释后测定或者选用其他方法。

2.3.4 偶然误差

偶然误差也称为随机误差,是一些难以控制却无法避免的偶然因素造成的。比如在实验过程中环境条件的变化,分析人员处理试样的微小差别,这些不可避免的偶然因素引起的误差。偶然误差的分布服从正态分布,通过同一试样多次分析来减小^[12]。

3 讨论与结论

本文通过阐明酸性高锰酸盐指数化学反应机理,发现高锰

酸盐指数的准确度受滴定误差、氧化反应误差及其他误差等多种因素影响。针对不同的误差来源,笔者通过多年从事检测工作的经验,指出相应的处理和避免方法,有助于实验操作人员加深对实验过程的理解,能够在实际操作中规避误差来源,对提高检测准确度具有参考价值。

参考文献

- [1] 吴丹,王昆,周剑锋.高锰酸盐指数检测方法的现状与进展[J].化学工程,2023,51(01):1-5.
- [2] 许智,张成福,宋宪东,等.对影响高锰酸盐指数测定的重要因子——K值的探讨[J].环境工程,2004,(05):78-79,6.
- [3] 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.
- [4] 李支援.高锰酸盐指数测定时的质量控制和数据处理[J].分析实验室,2001,(03):88.
- [5] 胡明扬,执林,黄兆林.初探高海拔地区高锰酸盐指数测定值的修正[J].云南化工,2020,47(10):61-62.
- [6] 姜保锋,陈永柏,翁立达,等.水样不同处理方式对高锰酸盐指数测定值的影响[J].长江流域资源与环境,2008,(01):143-147.
- [7] 杜江,陈丽琼,杨晓红,等.保存剂(硫酸)对高锰酸盐指数测定的影响[J].环境科学导刊,2019,38(02):93-96.
- [8] 王鹤扬.地表水高锰酸盐指数与化学需氧量相关关系研究[J].环境科学与管理,2011,36(09):118-121.
- [9] 陈红英,张林厂.氯离子质量浓度与高锰酸盐指数的相关关系[J].浙江工业大学学报,2011,39(04):411-414.
- [10] 刘萍,翟崇治,余家燕,等.地表水浊度对高锰酸盐指数的影响[J].三峡环境与生态,2010,32(06):30-31,44.
- [11] 北京市环保监测中心.水质高锰酸盐指数测定的探究[S].北京:国家技术监督局,1989,8.
- [12] 武汉大学.分析化学上册(第五版)[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [13] 周艳凤,翁燕波.高锰酸盐指数测定条件控制[J].中国环境监测,1994,10(02):2.
- [14] 李云兰,信建豪主编.分析化学实验[M].武汉:华中科技大学出版社,2020,08.
- [15] 江滔,雷晓玲,牛耘芜.加热条件对高锰酸盐指数测定的影响[J].安徽农业科学,2010,38(19):10192-10193,10343

作者简介

梁恒德,硕士,工程师,主要研究方向为水环境监测与保护、水文水资源。

崔琴,硕士,副主任技师,主要研究方向为水、环境卫生检验检测。