

高锰酸盐指数测定中草酸钠浓度 偏低对空白的影响

胡庆武¹, 范雪芬², 贺 杨²

(1.辽宁省水文水资源勘测局朝阳分局 辽宁 朝阳 122000 2.辽宁省石佛寺水库工程建设管理局 辽宁 沈阳 110129)

[中图分类号] TV213.4

[文献标识码] B

高锰酸盐指数是反映水体中有机及无机可氧化物污染的常用指标,在一定条件下用高锰酸钾氧化水样中某些有机物及无机还原性物质。样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸在沸水浴热 30 min,高锰酸钾将样品中的某些有机物及无机还原性物质氧化,反应过后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾,在用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠。通过计算得到样品中高锰酸盐指数。

1 实验过程分析

本方法采用国际标准 ISO8467-1986《水质 高锰酸盐指数的测定》,本标准适用于饮用水、水源水和地面水的测定,测定范围在 0.5~4.5 mg/L。在分析过程中特别是在空白试验的过程中,发现在空白水样加完 5.00 ml 硫酸溶液(1+3),10 ml 高锰酸钾标准溶液(浓度为 0.01 mol/L)后,在废水浴中加热 30 min 后加 10 ml 浓度为(0.01 mol/L)草酸钠标准溶液后,空白水样的颜色没有完全变为无色,甚至比滴定后的终点颜色还要深,造成无法进行下一步实验,直接影响水样无法分析出准确的结果。鉴于此,对分析中各种影响因素进行查找、排除。

首先,对在分析中用到的蒸馏水进行重新蒸馏,保证空白分析中所用到的蒸馏水为不含还原性物质。其次,高锰酸钾储备液和高锰酸钾标准溶液也进行重新配制,还是没有改善。(当地的大气压为标准一个大气压,水浴锅内沸腾水的温度为 99.9 ℃)因此怀疑草酸钠储备液和标准溶液浓度偏低,在试验验证过程中,采用在沸水浴中加热之

前改变高锰酸钾标准溶液(浓度为 0.01 mol/L)的体积的方法,由原来的加入 10.00 ml 改为加入 9.00 ml,此时样品经过沸水浴加热后滴定前加 10.00 ml 浓度为(0.01 mol/L)的草酸钠标准溶液正好变为无色。计算时也在公式(1)、(2)中代入 9.00 ml,其它不变。

用标准样品进行验证。经过试验验证,此方法可行,具体的实验数据见表 1。

表 1 标准样品试验数据

标样号 GBW(E)	标样真值 范围 /mg·L ⁻¹	V ₀ /ml	V ₂ /ml	V ₁ /ml	I _{Mn} /mg·L ⁻¹	
080201-71222						
标准样品 1	4.42~4.98	0.30	9.10	5.30	4.57	合格
标准样品 2	4.42~4.98	0.30	9.10	5.35	4.62	合格
标准样品 3	4.42~4.98	0.30	9.10	5.35	4.62	合格
标准样品 4	4.42~4.98	0.30	9.10	5.30	4.57	合格

2 结果的表示

高锰酸钾指数(I_{Mn})以每升样品消耗毫克氧数来表示:

(O₂ mg/L)按式(1)计算:

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

如样品经稀释后按式(2)计算:

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

式中:V₁——样品滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积,ml;V₂——标定时消耗高锰酸钾溶液的体积,ml;C——草酸钠标准溶液 0.010 0 mol/L;V₀——

空白试验时消耗高锰酸钾溶液的体积, ml; V_3 ——做稀释样品时所取样品的体积, ml; f ——稀释样品时, 蒸馏水在 100 ml 测定用体积内所占比例 (例如: 10 ml 样品用水稀释至 100 ml, 则 $f=(100-10)/100=0.9$)。

在计算时 $(10.00+V_{1-0})$ 括号当中的 10.00 ml 改为 9.00 ml; 10.00 ml——加热之前高锰酸钾标准溶液体积 (0.01 mol/L)。

3 酸性法测定高锰酸盐指数时的注意事项

高锰酸盐指数的测定结果与溶液的酸度、高锰酸盐浓度、加热温度和时间及所用蒸馏水的纯度等条件有关, 因此, 在测定时必须严格遵守操作的有关规定, 使结果准确。

高锰酸盐指数是反应水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标, 它是在一定条件下, 用高锰酸钾氧化水中的某些有机物及无机还原性物质, 由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量, 以氧的 mg/L 表示。酸性法测定高锰酸盐指数时的误差主要来源于高锰酸钾溶液的不稳定性, 浓度标定不准确引入的误差和测定条件的酸度、温度控制不当影响反应引入的误差。因此, 要消除误差, 获得一个相对的准确测定值, 还必须要解决好以下几点:

3.1 配制较稳定 0.1 mol/L 的高锰酸钾溶液

纯的高锰酸钾溶液是相当稳定的, 但因市售的高锰酸钾试剂常含有一些杂质, 并且受蒸馏水中常含有微量还原性物质的影响, 促进了高锰酸钾溶液的分解, 此外, 由于 KMnO_4 溶液能自行分解, 分解的速度因溶液的 pH 值而不同, 一般在中性溶液中分解很慢, 在碱性和酸性溶液中分解较快, 见光分解的速度更快。因此, 必须正确地配制和保存高锰酸钾溶液。

为了配制较稳定的 KMnO_4 溶液, 常采用下列措施:

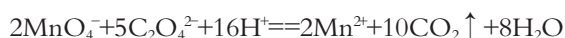
1) 称取 3.2 g 的 KMnO_4 , 溶解在不含还原性物质的蒸馏水中并稀释至 1 000 ml。

2) 将配制好的 KMnO_4 溶液于 90~95 °C 水浴中加热 2 h, 然后在暗处放置 2~3 d, 使溶液中可能存在的还原性物质完全氧化。

3) 倾出清液, 贮存于棕色试剂瓶中并存放于暗处, 以待标定。

3.2 准确标定 0.1 mol/L 的 KMnO_4 溶液的浓度

用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液。其标定方法是将 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 105~110 °C 烘干约 2 h 以后, 冷却至室温即可使用。在 H_2SO_4 酸性溶液中 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应:



为了能使此反应定量的迅速进行, 应控制好以下条件:

1) 温度控制。反应温度 70~80 °C。低于此温度或室温下反应速度极慢, 温度超过 90 °C, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 部分分解导致标定结果偏高。同时要保证沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。

2) 酸度控制。滴定应在一定酸度的 H_2SO_4 介质中进行, 一般滴定开始时, 溶液 $[\text{H}^+]$ 应为 0.5~1 mol/L 左右, 滴定终了时应为 0.2~0.5 mol/L 左右。酸度过低, MnO_4^- 会部分被还原成 MnO_2 ; 酸度过高会促进 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。

3) 滴定速度。滴定时应待第一滴 KMnO_4 红色褪去之后再滴入第二滴, 因为滴定反应速度极慢, 只有滴入 KMnO_4 反应生成 Mn^{2+} 作为催化剂时, 滴定才逐渐加快。否则再热的酸性溶液中, 滴入的 KMnO_4 来不及和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应而发生分解:



导致标定结果偏低。

4) 滴定终点。 KMnO_4 终点不太稳定, 这是由于空气中还原性气体及尘埃等杂质使 MnO_4^- 缓慢分解, 粉红色消失, 所以保持 30 s 不退色即可认为已经到达滴定终点。

3.3 严格控制测定条件, 使结果准确可靠

高锰酸盐指数是一个相对的条件性指标, 其测定结果与所用蒸馏水的纯度、溶液的酸度、高锰酸盐浓度、加热温度和时间有关。因此, 测定时必须严格遵守操作规定, 使结果具可比性。操作步骤应按《水质分析方法标准汇编》的规定进行。应注意以下几个问题:

1) 配置 COD_{Mn} 试剂要求用新鲜的蒸馏水, 最好用重蒸水 (不含还原性物质的水即: 将 1 L 蒸馏水置于全玻璃蒸馏器中, 加入 10 ml 硫酸和少量高锰酸钾溶液, 蒸馏; 弃去 100 ml 初溜液, 余下溜出液贮于具玻璃塞的细口瓶中。) 或超纯水, 而不能用于去离子水。因为去离子水中含有微量树脂浸出物

松花湖流域农业面源污染调查分析

林金海, 刘宏伟, 周 波, 包化国

(吉林省水文水资源局吉林分局, 吉林 吉林市 132013)

[摘 要] 本文以积累的调查资料为基础, 从农村生活污染调查、化肥农药污染调查、分散式畜禽养殖污染调查等 3 个方面对松花湖流域农业面源污染状况进行了分析和论述, 提出了污染成因以及防治对策。

[关键词] 农业; 面源污染; 调查分析; 松花湖流域

[中图分类号] TV882.6

[文献标识码] A

松花湖流域位于吉林省中南部, 地跨吉林市丰满区、磐石市、蛟河市、桦甸市、辉南县、梅河口市、柳河县、东丰县、靖宇县、抚松县、江源县、安图县和敦化市等 13 个市县区。丰满水库大坝以上流域面积 42 500 km², 约占吉林省总面积的 22.7%。

松花湖流域建有白山、红石和丰满 3 座梯级水力发电站。电站建成后形成了白山湖、红石湖和松花湖 3 个人工湖泊(以下称三湖), 三湖水体总长度约 300 km, 正常水位水面总面积 564.6 km², 总库容 180.93 亿 m³。丰满水库年径流总量为 133.2 亿 m³, 占第二松花江流域地表水资源量的 81.7%, 占全省地表水总量的 38.7%, 是吉林省重要的水源基地和水利枢纽工程。

和树脂崩解微粒, 不宜用于配置有机物质分析的试液。离子交换处理能除去原水中绝大部分盐类、碱和游离酸, 但不能完全除去有机物。如果用含有有机物的去离子水配置 COD_{Mn} 试液, 在做水样时其本底值会偏高, 影响对样品水的测定。

2) 应先标定好 0.1 mol/L KMnO₄(1/5KMnO₄) 准确浓度, 再根据稀释公式把浓度调节到 0.010 00~0.009 600 mol/L 范围内, 以减小误差。

3) 加入 10.00 ml 的 0.01 mol/L KMnO₄ 和 0.01 mol/L Na₂C₂O₄ 时均应用滴定管加药, 这样既快又准。

4) 加热的时间应从水浴开始沸腾时计时, 时间

1 松花湖流域农业面源污染调查

1.1 农村生活污染调查

调查主要包括 2 部分, 即农村人口生活污水调查和农村人口生活固体废物调查。农村缺乏有效的排水措施, 生活污水排放到村落沟渠中, 污水下渗而污染物在沟渠中大量累积; 同时村落地表累积大量固体废物, 包括生活废弃物以及农作物秸秆, 在较大的降雨径流冲刷作用下, 这些污染物大多进入河流沟渠系统向接纳水体运移。

1.1.1 农村人口生活污水调查

农村人口生活污水产生量按照用水及耗水定额进行计算; 人均 COD 产生量为 50 g/(人·d); 人均氨氮产生量为 3.2 g/(人·d); 人均总氮产生量

为 30±2 min, 时间要卡准。加热时间短, 测定结果偏低, 加热时间长了将导致测定结果偏高。

总之, 要消除酸性法测定高锰酸盐指数时的误差, 必须应用符合标准的纯水, 要配制和保存好草酸钠和高锰酸钾标准溶液, 准确进行标定, 严格控制测定条件。只有这样, 才能获得一个准确的测定值。

[参 考 文 献]

水利部水环境监测评价中心. 水质分析方法标准汇编[R].

[收稿日期] 2011-01-21