

水质高锰酸盐指数测定的注意问题与经验探讨

林彦和

(甘肃省临洮水文水资源勘测局,甘肃 临洮 730500)

摘要:水质高锰酸盐指数测定过程中影响准确测定含量的因素很多。作者针对影响因素,结合实际工作经验,就操作中应注意的几个问题进行了分析,对消除误差,提高精密度,准确测定高锰酸盐指数有重要意义。

关键词:测定原理;注意问题;经验探讨

高锰酸盐指数是反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标,是用高锰酸钾氧化水样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,主要用来判别可饮用水、水源水和地面水。现行工作中采用酸性高锰酸钾法(GB11892-89)测定水质高锰酸盐指数,此法稳定性好,灵敏度高。现就测定原理及测定中注意的几个问题进行经验探讨。

一、测定原理

样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸,在沸水浴中加热30min,高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化,反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾,再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。

二、注意问题与经验探讨

(一)高锰酸钾氧化还原滴定法的特点 高锰酸钾(KMnO_4)是一种强氧化剂,溶液呈紫红色,其氧化能力的大小与溶液的酸度有关,在该法的测定中不可用盐酸和硝酸代替硫酸,因为 Cl^- 具有还原性,能与 KMnO_4 反应,硝酸具有氧化性,可能氧化某些被滴定的物质。

在弱酸、弱碱或中性溶液中, KMnO_4 的氧化能力不如在强酸性溶液中强,还原产物为 MnO_2 褐色沉淀(实际是 MnO_2 的水合物)。

例 I: $2\text{KMnO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 \downarrow$

在碱性溶液中,还原产物为绿色的 MnO_4^{2-} 。

例 II: $2\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH} = 2\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

在例 I 和例 II 两种反应中,产物均影响终点的观察,故不宜采用。

(二)溶液的配制 KMnO_4 不易提纯,常含有 MnO_2 、硫酸盐、氯化物等少量杂质;在水或空气中常含有微量的还原性物质,这些物质都能与 KMnO_4 反应析出 MnO_2 沉淀, MnO_2 沉淀又会加速 KMnO_4 的分解,此外光热等外在条件也能促使 KMnO_4 溶液分解,因此不能用 KMnO_4 直接配制成标准溶液。通常在配制 KMnO_4 标准溶液时

常采用以下措施:一是称取 KMnO_4 时应稍多于理论用量,如配制110.1mol/l的 KMnO_4 溶液, KMnO_4 用量为3.16g,一般称取3.2g~3.5g;二是在 KMnO_4 溶液配制中为尽可能使存在的还原性物质完全氧化,要将配好的溶液煮沸2h,并放置2d~3d倾出上清液,贮于棕色玻璃瓶中,放置暗处以待标定;三是 KMnO_4 溶液不能接触橡胶制品或其它有机物,不宜长期储存,以免和空气中的还原性物质反应影响其浓度。

(三)溶液的标定 在高锰酸盐指数(GB11892-89)的测定中,主要用高锰酸钾标准溶液具有深紫色,以其自身颜色的改变指示滴定终点的到达。

例如 KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在酸性溶液中反应时,

$5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 \uparrow$

为使反应迅速进行,滴定时要注意以下四点:

第一,溶液温度。在室温下反应缓慢,为加快反应速度,必须将溶液加热至70℃~80℃,但温度不能高于90℃,否则在酸性条件下会使部分 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生分解。

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

第二,溶液酸度。滴定应在强酸性溶液中进行,开始时酸度约0.5mol/l~1.0mol/l,滴定终了时约为0.2mol/l~0.5mol/l,因为酸度过低 MnO_4^- 会被还原为 MnO_2 ,酸度过高会使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。

第三,滴定速度。开始滴定速度不宜过快,以免滴入的 KMnO_4 在热的酸溶液中来不及与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应而发生分解,从而影响标定的准确性。开始加入的几滴 KMnO_4 溶液褪色较慢,但当其作用完毕,溶液产生 Mn^{2+} 后,反应速度会逐渐加快,因为 Mn^{2+} 在反应中起催化剂的作用。

第四,终点的判断。用 KMnO_4 溶液滴定至溶液呈现粉红色并维持0.5min~1.0min不褪色时,即认为达到滴定终点,时间过长,由于空气中还原性物质的作用,溶液的粉红色会逐渐消失。用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作基准物质标定 KMnO_4 时,根据等物质量的原则如下:

$$n \frac{1}{5} \text{KMnO}_4 = n \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

(四)草酸钠标准溶液保存 高锰酸盐指数(GB11892-89)的测定中对草酸钠溶液存放的时间没有明确做出规定(下转第110页)

表 3. 不同季节土壤温度变化 单位:℃

季节\处理	露地	地膜覆盖	秸秆覆盖
春季(2008.3.6)	1	8	5
夏季(2008.5.14)	39	44	31
秋季(2007.9.20)	26	35	29
冬季(2007.11.15)	-5	-4	-1

提高 0cm~5cm 土层速效养分含量;而 0cm~20cm 耕层速效性养分除地膜覆盖的速效氮低于对照外,其余均有所增加。表明通过覆盖可以显著改善磷、钾营养水平,但是秸秆覆盖效果略逊于地膜覆盖;覆盖对氮素水平影响较小,秸秆覆盖低于对照,地膜覆盖略高于对照。秸秆覆盖 0cm~5cm 的土层内土壤速效性钾含量高达 365.9mg/kg,较露地土壤增加 385.4%。地膜覆盖的温度高,利于有机质分解转化,使得速效养分含量增加,土壤有机质含量降低。

表 4. 秸秆覆盖对土壤养分的影响 单位:mg/kg

处理	速效氮		速效磷		速效钾		有机质	
	0cm~5cm	0cm~20cm	0cm~5cm	0cm~20cm	0cm~5cm	0cm~20cm	0cm~5cm	0cm~20cm
露地(ck)	76.0	82.4	20.4	21.4	197.3	166.8	2.66	2.05
秸秆覆盖	77.6	77.8	35.3	30.0	365.9	214.8	3.02	2.13
地膜覆盖	80.2	88.7	35.5	37.6	341.1	299.7	1.17	0.20

③秸秆覆盖对土壤含水量的影响 从表 5 可知,覆盖均能起到增加土壤含水量的作用。0cm~20cm 耕层内含水量秸秆覆

表 5. 秸秆覆盖对麦田土壤含水量的影响 单位:%

土层\处理	0cm~20cm	20cm~40cm	40cm~60cm	60cm~80cm	80cm~100cm
秸秆覆盖	14.88	14.12	11.64	8.52	7.94
地膜覆盖	14.20	14.4	11.5	8.03	7.15
对 照	9.46	11.96	10.76	8.36	7.65

测定时间:2008 年 3 月 6 日。

盖高于地膜覆盖 4.8%,高于对照 57.3%;20cm~60cm 土层含水量秸秆覆盖虽低于地膜覆盖 2%,但是仍然高于对照;随土层加深,覆盖对于含水量影响效果减弱,因此覆盖能有效提高耕层土壤含水量。

三、结论与讨论

秸秆覆盖调控地表及土壤耕层温度效应明显,能有效缓解高温与低温对植株的伤害,均衡土壤表面及近地层温度,并能大量吸收短波辐射,降低热量交换速率,土壤温度比较稳定;秸秆覆盖能起到增加耕层土壤含水量的作用,覆盖度与土壤的累积入渗量成正相关关系,秸秆覆盖度越大,土壤的累积入渗量越大;秸秆覆盖可以显著改善磷、钾营养水平,但是秸秆覆盖由于不利于土壤温度的提高,土壤养分转化较慢,降低了土壤氮素养分供应能力,所以生产中需增加施氮量,特别是苗期追施氮肥防止脱肥,培育壮苗。

正宁县秸秆资源丰富,实行秸秆覆盖栽培的前景广阔,但与地膜覆盖栽培相比,还存在不足之处,应进一步研究解决。

(责任编辑 赵鹏飞)



(上接第 108 页)定,但草酸钠具有强还原性,易和空气中氧化性物质发生氧化还原反应,从而降低草酸钠溶液的浓度,故不宜放置太久,应每次测定前配制,提高测定的准确率。

④加热时间对高锰酸盐指数测定结果的影响 为了使高锰酸钾将酸性样品中的某些有机物和无机还原性物质完全氧化,“GB11892-89 水质—高锰酸盐指数的测定”中要求将装水样的“锥形瓶置于沸水浴内 30±2min(水浴沸腾,开始计时)”,加热时间的长短对测定的高锰酸盐指数的影响很大(见表 1)。

真值范围标准:

标样 1 3.01±0.21 mg/l

标样 2 2.75±0.14mg/l

表 1. 不同加热时间对高锰酸盐指数测定结果的影响 单位:mg/l

加热时间					
28min		32min		35min	
标样 1	标样 2	标样 1	标样 2	标样 1	标样 2
2.80	2.61	3.01	2.71	3.30	2.99
2.76	2.57	3.07	2.74	3.26	2.89
2.79	2.59	3.02	2.75	3.27	2.91
2.78	2.59	3.03	2.73	3.28	2.93

由上得出,如加热时间取 28min 时测定结果系统偏小,加热时间取 35min 时将使测定结果系统偏大,一般取 32min 为佳。

(责任编辑 张顺全)

水质高锰酸盐指数测定的注意问题与经验探讨

作者: [林彦和](#)
作者单位: [甘肃省临洮水文水资源勘测局, 甘肃, 临洮, 730500](#)
刊名: [甘肃农业](#)
英文刊名: [GANSU NONGYE](#)
年, 卷(期): 2009, "" (6)
被引用次数: 0次

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gsny200906054.aspx

授权使用: 南昌大学图书馆(wfncdxtsg), 授权号: a8845c11-acf6-4714-aece-9e3f00b56e42

下载时间: 2010年12月1日