高锰酸盐指数测定的影响因素分析

杨　键
北京市昌平区生态环境局　北京　102200

摘　要：高锰酸盐指数，是很多还原性物质检测指标之一，地表水、地下水等类型的水质样品中的某些有机物及无机还原性物质，均会消耗高锰酸钾。具体来说，它一般指的是高锰酸钾能够通过氧化水中的还原物所消耗体积，这个体积量可以换算成耗氧量，从而反映水的质量。由于它的检测结果受到很多不同因素的影响，所以，在实验过程中，需要特别注意控制检测的条件，才能使得测定结果更加精准。本文通过水浴加热温度、溶液酸度、标准溶液浓度、水浴加热时间、滴定速度的实验数据结果探讨高锰酸盐指数测定的影响因素和实验选择的最佳测定的条件。同时，提出一定的措施和改进建议，进一步提高检测结果的准确性。

关键词：高锰酸盐指数，测定分析，影响因素，检测数据

引言

高锰酸盐指数一般我们是指在酸或者碱环境中，很多还原性物质检测指标之一，尤其是水，且其是常见的几种检测中较为罕见的准确性较高的指标之一，具体来说，它一般指的是高锰酸钾能够通过氧化水中的还原物所消耗体积，这个体积量可以换算成耗氧量，从而反映水的质量。由于它的检测结果受到很多因素的影响，所以，应该特别注意控制检测的条件，才能获得较为准确的结果。本文通过分析实验数据结果讨论高锰酸盐指数测定的影响因素的情况和最佳测定的条件。本文参考了一些文献，从水浴加热时间、水浴温度、高锰酸盐指数标准溶液浓度、溶液酸度，对实验数据进行分析，并讨论了这些因素对高锰酸盐指数的影响、影响的范围和原因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂

高锰酸钾标准溶液、草酸钠标准溶液、硫酸、待测样品溶液等。

1.1.2 仪器

电热恒温水浴锅、酸式滴定管25mL、磨口250mL锥形瓶、电炉、分析天平、容量瓶（100mL），秒表等。

1.2 实验方法

本实验依据国家标准（GB11892- 89）方法，在酸性条件下研究高锰酸钾指数测定。被测水质样品中加入已知量的高锰酸钾标准溶液和硫酸经过一定时间水浴加热后,氧化水中的还原性物质,反应一段时间后，再加过量的草酸钠还原过量的高锰酸钾标准，再用高锰酸钾标准溶液回滴草酸钠，记录其使用的体积并计算测定值。

1.3 计算公式

高锰酸盐指数（IMn）以每升样品消耗毫克氧数来表示（O_2, mg/L），按式（1）计算。

$$\mathrm{Im}n=\frac{[(10+V_1)\frac{10}{V_2}-10]\times C\times 8\times 1000}{100}$$

式中：V_1 —— 样品滴定时，消耗高锰酸钾溶液体积，mL;

V_2——标定时，所消耗高锰酸钾溶液体积，mL;

C——草酸钠标准溶液，0.0100mol/L;

1.4 实验原理

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。

2 结果与讨论

2.1 水浴加热时间对测定结果的影响

高锰酸盐指数在控制标准加酸量的情况下，将水浴反应加热温度保持在95℃—99℃，选取已知浓度的高锰酸钾指数环境标准样品（203185）其定制及不确定度为(4.08±0.34）mg/l，控制不同的加热时间，如表1在保持一定的反应温度下，通过加热时间的长短对高锰酸盐指数标准溶液测定结果的准确度影响。注：当水浴温度达到目标值后，放入样品并记录时间，严格控制加热时间。因为加热时间越长，越有利于水中氧化反应的进行，反之，如果加热时间越短，越不利于水中氧化反应的进行，都会对测量结果产生影响。

表1

组次	加热时间（min）	测定值（mg/L）	平均值（mg/L）	相对误差（%）
1	25	3.87	3.86	−5.4
		3.86		
		3.85		
2	28	3.96	3.95	−3.2
		3.95		
		3.95		
3	30	4.04	4.06	−0.5
		4.07		
		4.07		
4	32	4.18	4.19	2.7
		4.2		
		4.19		
5	45	4.25	4.28	4.9
		4.29		
		4.3		

从表1可以看出，随着加热时间的偏长和偏短，相对误差都较大。当高锰酸盐指数测量的加热时间在（30±2）min时，高锰酸盐指数环境标准样品的测量值越靠近真值，准确度越高。

2.2 加热温度对测定结果的影响

在保证试验加热时间，加酸量不变的情况下，通过改变水浴温度这一变量。目前已知这个反应在常温下的反应速度较慢，但是我们可以看出，温度升高后反应的速度明显加快。

$$KMnO_4+2H_2O \rightarrow 4MnO_2+4KOH+3O_2\uparrow$$

在酸性条件下，草酸钠也会在溶液中分解。在实验的时候，适当的调整一下水浴的温度，选取已知浓度的高锰酸钾指数环境标准样品（203179）其定制及不确定度为(7.76±0.62）mg/l，当水浴温度为85℃、90℃、95℃、100℃时的高锰酸盐指数。测定结果见表2。

表2

组次	加热温度（℃）	测定值（mg/L）	平均值（mg/L）	相对误差（%）
1	85	6.65	6.65	−14.3
		6.65		
		6.64		
2	90	7.01	7.03	−9.4
		7.02		
		7.05		
3	95	7.51	7.52	−3.1
		7.56		
		7.48		
4	100	7.55	7.56	−2.6
		7.56		
		7.56		

从表2的数据可以看出，加热温度在90℃以下时，测量结果已经低于高锰酸盐指数环境标准样品不确定度的下限。当我们用高锰酸盐指数测量的水浴温度为95 ℃和100℃ 时，测量结果更接近真值，同时误差较小。因此，在测定高锰酸盐指数时，把水浴加热温度控制在95℃—100℃之间，这样测量结果才更加准确。

2.3 高锰酸钾标准溶液浓度对测定结果的影响

国标方法中要求配置高锰酸钾标准溶液浓度为0.01mol/L。但实际上来说，一般会有一个较为合适的范围，在这个范围内，测定值较准确且相对误差较低。在

保证实验其它条件不变的情况下，选取已知浓度的高锰酸钾指数环境标准样品（203180）其定制及不确定度为(2.98±0.30）mg/l具体的测量结果于表3.

表3

组次	高锰酸钾标准液浓度（mol/L）	测定值（mg/L）	相对误差（%）
1	0.0092	3.35	12.4
2	0.0094	3.30	10.7
3	0.0095	3.05	2.3
4	0.0098	3.02	1.3
5	0.0100	2.95	−1.0
6	0.0101	2.92	−2.0
7	0.0102	2.88	−3.4
8	0.0104	2.62	−12.1
9	0.0109	2.58	−13.4
10	0.0112	2.55	−14.4

从表3可以看出，当标准溶液浓度为0.0092mol/L时，测定结果最高，反之，当标准溶液浓度为0.0112mol/L时，测定结果最低。当标准溶液浓度为0.0095mol/L—0.0102mol/L时, 测定结果在标准溶液的不确定度的范围内，同时误差较小。因此，想要测定出准确的高锰酸盐指数，应把高锰酸钾标准溶液浓度保持在0.0095mol/L—0.0102mol/L之间。

2.4 溶液酸度对高锰酸盐指数测定结果的影响

高锰酸盐指数测定的过程是在酸性条件下（加硫酸,使PH < 2）完成的，测定的过程是氧化还原反应，用高锰酸钾将水质样品中的某些有机物及无机还原性物质氧化[2]。当酸度过低时，$KMnO_4$会部分被还原为MnO_2,并产生沉淀，降低$KMnO_4$的氧化性，会使结果偏低。当酸度过高时，会引起$H_2C_2O_4$分解[2]，会使结果偏高。

将水浴反应加热温度保持在95℃—99℃，每个样品的加热时间保持为30min。选取高锰酸钾指数环境标准样品（203185）其定制及不确定度为(4.08±0.34）mg/l，控制不同的加酸量，在保持一定的反应温度下和同样的加热时间的情况下，不同的加酸量对高锰酸盐指数环境标准样品的测定结果的准确度影响。注：当水浴温度达到目标值后，放入样品立即开始记录时间，严格控制加热时间。

表4

组次	加酸量（mL）	测定值（mg/L）
1	1	1.13
2	2	1.52
3	3	2.86
4	4	3.52

续表：

组次	加酸量（mL）	测定值（mg/L）
5	5	4.06
6	6	4.22
7	7	4.48
8	8	4.53
9	9	4.76
10	10	4.88

从表 4可以看出, 加酸量为5—6mL时，测定结果在高锰酸钾指数环境标准样品（203185）的不确定度范围内。当加酸量为1mL时，测定值最低，反之，当加酸量为10mL时，测定值最高。从整个表格还能看出，加酸量 < 5mL时，测定值偏低，加酸量 > 6mL时，测定值偏高。这是因为当酸度过低时，$KMnO_4$会部分被还原为MnO_2，并产生沉淀，降低$KMnO_4$的氧化性，会使结果偏低。当酸度过高时，会引起$H_2C_2O_4$分解，会使结果偏高。因此，想要测定出准确的高锰酸盐指数，需要加酸量为5mL.

2.5 滴定速度对测定结果的影响

在实验过程中，高猛酸钾的滴定速度也是必不可少的一部分，在保持其他变量正常的情况下，水浴加热完成后，应立即进行高锰酸钾滴定。开始时滴定速度应放慢些，避免滴定速度过快，导致高锰酸钾来不及与草酸钠反应，生成黑色沉淀。同时，为了加快反应，在滴定过程中要保持平稳匀速摇晃，当紫红色完全褪去后继续滴定。滴定过程中，应时刻观察紫红色褪去的速度，如果颜色褪去的很快，可以加快滴定的速度，使滴定速度与反应速度同步进行。随着滴定量的增大，滴定终止前，反应速度会逐渐变慢，当颜色褪去变慢时，需要放慢滴定速度。逐滴加入，观察颜色的变化，避免回滴过量超越终点。当淡粉色不再褪去，停止滴定，保持30秒不褪色即可。为确保实验的准确性，从水浴加热完成后，整个滴定的过程，应把时间控制在两分钟以内，防止水样温度降低，影响实验结果。

3 基于实验和结果准确性的建议

高锰酸盐指数测定的是特定条件下物质的量。测定结果和实验条件息息相关，无论任何的实验条件变化，都会影响高锰酸盐指数的测定结果。所以任意实验条件都要保持在最为适合和误差合理的范围内进行。控制好实验条件，其主要目的是使实验减少误差，为了测定结果与标准更加符合。

通过大量实验分析，建议采取以下方法更为科学有效：

当高锰酸盐指数测量的加热时间在（30±2）min时，高锰酸盐指数环境标准样品的测量值越靠近真值，准确

度越高。

在测定高锰酸盐指数时，控制水浴的加热温度，这样测量结果才更加准确。

当高锰酸钾标准溶液浓度保持在0.0095mol/L—0.0102mol/L之间时, 此时是最优的高锰酸钾标准溶液浓度条件，同时误差较小。

加酸量是保证反应进行的条件，出于实验稳定性的考虑，想要测定出准确的高锰酸盐指数，需要加酸量为5mL.

滴定速度最快可与反应速度同步，但不能超越。严格控制滴定时间，使水样温度能保证反应的顺利进行。

综上所述，高锰酸盐指数准确测定的影响因素有很多，这些因素在实验进行中可以控制在一定的范围内。良好的实验条件加上稳健操作细节，同时每组实验需跟进环境标准样品的测定 ，保证每次测定结果都在不确定度范围内，这样才会让分析数据稳定可靠。

结束语

高锰酸盐指数是一个相对的条件性指标，测定值的准确度与水浴加热的时间、加热温度、高锰酸盐标准溶液的浓度和溶液的酸度有关，因此在实验过程中应严格遵守操作流程，合理控制影响因素。

（1）水浴加热时间控制在（30±2）min的范围内，尽量使加热时间靠近30min。（2）水浴温度为95 ℃—100℃时，此时测量结果最接近真值，同时误差较小。（3）高锰酸盐指数标准溶液浓度配制，保持在0.0095mol/L—0.0102mol/L之间，测定结果更靠近真值。（4）加酸量在一定范围内均能够保证反应有效进行，但考虑到实验条件的稳定性，反应液中硫酸的加入量宜固定为 5.0mL。（5）在时刻观察反应过程中水样颜色褪去变化的前提下，高锰酸钾的滴定速度宜由慢到快，可以与反应速度同步，整个滴定过程应控制在2分钟以内，水样一旦出现淡粉色，并且保持30秒不褪色，即为滴定终点。

在目前的工作和学习中，我们需要对这些影响因素进行分析总结，从而让研究过程更加简便快捷有效，同时提高测定结果的准确性。高锰酸盐指数作为反映水质污染程度的重要指标，其测定方法与发展受到广泛关注和研究。良好的水质状况是体现一个城市人居环境的重要因素。环境监测是环保工作的基础，准确的实验数据是反映水质状况的重要数据支撑，也是加快推进水体整治工作、实现对水体的精准施治提供可靠的决策依据。希望通过本文的讨论能给读者在研究此类问题的时候提供帮助。

参考文献

[1]GB11892-89水质高锰酸盐指数的测定

[2]宋大英,影响高锰酸盐指数测定的因素探讨,2020,04

[3]王秀英,浅析影响高锰酸盐指数测定的若干因素,1009-8143（2009）02-0092-03