

关键词

高锰酸盐指数；地表水；自动滴定仪

介绍

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。定义为：在一定条件下，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。

高锰酸盐指数不能作为理论需氧量或总有机物含量的指标，因为在规定的条件下，许多有机物只能部分地被氧化，易挥发的有机物也不包含在测定值之内。在GB 11892-89《水质 高锰酸盐指数的测定》中，规定了水中高锰酸盐指数的方法，标准适用于饮用水、水源水和地面水，该方法是在样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸，在沸水浴中加热30 min，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。

1. 仪器与耗材

仪器和耗材

- 2.1.1 睿科 Auto Titra 08 自动滴定仪;
- 2.1.2 电热恒温水浴锅;
- 2.1.3 鼓风干燥箱;
- 2.1.4 分析天平: 感量为 1mg;
- 2.1.5 试剂瓶: 60X160mm

试剂

- 2.2.1 硫酸 (H_2SO_4), $\rho = 1.84g/mL$, 优级纯
- 2.2.2 草酸钠 ($Na_2C_2O_4$)
- 2.2.3 高锰酸钾 ($KMnO_4$)
- 2.2.4 去离子水

试剂配制

- 2.3.1 硫酸, 1+3 溶液: 在不断搅拌下, 将 100mL 硫酸慢慢加入到 300 mL 水中。趁热加入数滴高锰酸钾溶液直至溶液出现粉红色。
- 2.3.2 不含还原性物质的水: 将 1L 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 100mL 初馏液, 余下馏出液贮于具玻璃塞的细口瓶中。

标准溶液配制

- 2.4.1 草酸钠标准贮备液, 浓度 $C(Na_2C_2O_4)$ 为 0.1000mol/L: 称取 0.6705g 经 120°C 烘干 2h 并放冷的草酸钠 ($Na_2C_2O_4$) 溶解水中, 移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀, 置 4°C 保存。
- 2.4.2 草酸钠标准溶液, 浓度 $C_1(Na_2C_2O_4)$ 为 0.0100mol/L: 吸取 10.00mL 草酸钠贮备液 (2.4.1) 于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。
- 2.4.3 高锰酸钾标准贮备液, 浓度 $C_2(KMnO_4)$ 约为 0.1mol/L: 称取 3.2 g 高锰酸钾, 解于水并稀释至 1000mL。于 90-95°C 水浴中加热此溶液两小时, 冷却。存放两天后, 倾出清液, 贮于棕色瓶中。
- 2.4.4 高锰酸钾标准溶液, 浓度 $C_3(KMnO_4)$ 约为 0.01mol/L: 吸取 100mL 高锰酸钾标准贮备液 (2.4.3) 于 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液在暗处可保存几个月, 使用当天标定其浓度。

2. 分析步骤

样品测定

吸取 100.0 mL 经充分摇动、混合均匀的样品 (或分取适量, 用水稀释至 100mL), 置于 60X160mm 试剂瓶中, 加入 5 ± 0.5 mL 硫酸, 用滴定管加入 10.00mL 高锰酸钾溶液, 摇匀。将试剂瓶置于沸水浴内 30 ± 2 min (水浴沸腾, 开始计时)。

水浴结束后, 将样品全部放置于睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪的样品槽中, 仪器自动加入 10.00mL 草酸钠溶液至溶液变成无色。设置方法参数如图-1, 趁热用高锰酸钾溶液滴定至刚出现粉红色, 并保持 30s 不褪色即为终点, 仪器自动判定。

名称	溶剂	预警体积/温度	调速档位	滴定方式	匀速	速度mL/min	40				
<input checked="" type="checkbox"/> 滴定液		0	50μL	变速	阶段1	阶段2	阶段3				
<input checked="" type="checkbox"/> 指示剂		0	/	比例	20%	70%	10%				
<input type="checkbox"/> 试剂A		0	/	速度mL/min	40	40	40				
<input type="checkbox"/> 试剂B		0	/	判定条件 滴定延时(S) 1 终点检测(S) 10 终点差值 10							
<input checked="" type="checkbox"/> 搅拌器	/	/	4					一次判定	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	二次判定	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/> 光源	/	/	/					<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/> 加热器	/	0	/					<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>

图-1 高锰酸盐指数方法参数



睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪

空白试验

用 100 mL 水代替样品，按步骤测定，记录下回滴的高锰酸钾溶液体积。

向空白试验滴定后的溶液中加入 10.00mL 草

酸钠溶液。如果需要，将溶液加热至 80℃。用高锰酸钾溶液继续滴定至刚出现粉红色，并保持 30 s 不退。记录下消耗的高锰酸钾溶液体积。

3. 实验结果

结果计算

将标定浓度、空白值、K 值输入到软件界面（图-2）中，仪器内置计算公式（图-3），根据每个样

品滴定体积自动计算结果。

计算参数		空白 (mL)		打开
标定浓度 (mg/L)	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	
路径	手动录入	K值	<input type="text" value="0"/>	计算
		<input type="checkbox"/> 稀释		

图-2 计算参数界面

计算公式
$C = \frac{((10+V_1)K-10)-((10+V_0)K-10) \times f \times C_{\text{标}} \times 8 \times 1000}{V_3}$
C: 样品浓度mg/L
C标: 草酸钠标准溶液, 0.0100mol/L
V0: 空白试验, 消耗高锰酸钾溶液体积, mL
V1: 样品滴定时, 消耗高锰酸钾溶液体积, mL
V2: 标定时消耗高锰酸钾溶液体积, mL
V3: 所取样品体积, mL
f: 样品稀释倍数

图-3 计算公式界面

质控样测试

选择 GBW (E) 080201 200502 水质 高锰酸盐指数质控样进行测试。质控样真值为 3.03±

0.22mg/L (2.81-3.25)。测定结果见表-1，滴定最终颜色见图-4。

表-1 质控样测定结果

测定方式	手动滴定	仪器滴定		
		平行 1	平行 2	平行 3
滴定次数	1	4.40	4.50	4.45
体积 (mL)	4.30	4.40	4.50	4.45
浓度 (mg/L)	2.87	2.94	3.02	2.98
平均值	/	2.98		
RSD (%)	/	1.34		
人工与仪器结果 RSD (%)		2.66		



图-4 质控样测试-滴定最终颜色

样品测试-人机比对

取三个不同的水样，每个水样制备两份进行人机测 图-5。

试比对，数据详见表-2，人机比对滴定终点颜色见

表-2 水质样品人工与仪器测试数据

样品序号	样品 1		样品 2		样品 3	
滴定方式	手动滴定	仪器滴定	手动滴定	仪器滴定	手动滴定	仪器滴定
体积 (mL)	0.80	0.80	1.93	1.90	2.13	2.15
浓度 (mg/L)	0.21	0.21	1.07	1.04	1.22	1.23
RSD (%)	0.00		2.01		0.58	

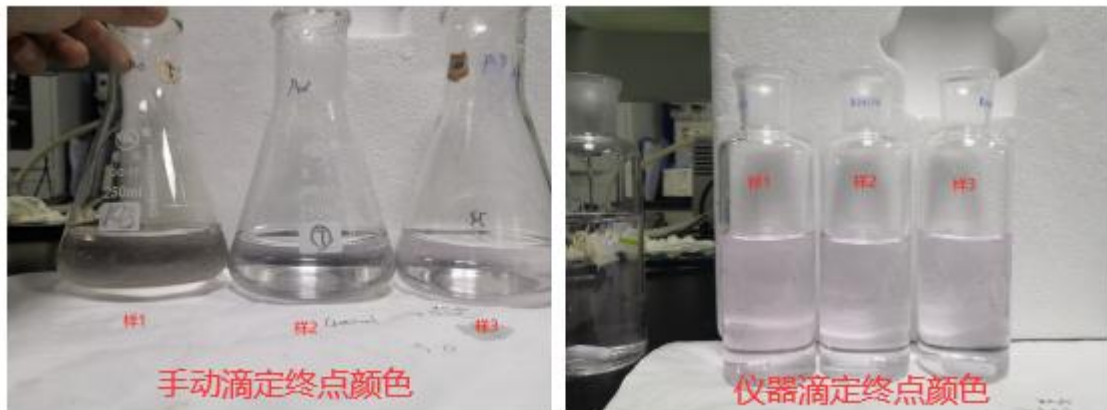


图-5 人机比对滴定终点颜色

样品测试

取同一水样，用仪器平行测定六次，数据详见表 3，滴定终点颜色见图 6。

表-3 水样平行测定六次数据

测定方式	仪器滴定					
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6
滴定次数						
体积 (mL)	1.80	1.80	1.75	1.80	1.80	1.75
浓度 (mg/L)	0.97	0.97	0.93	0.97	0.97	0.93
平均值	0.96					
RSD (%)	2.16					

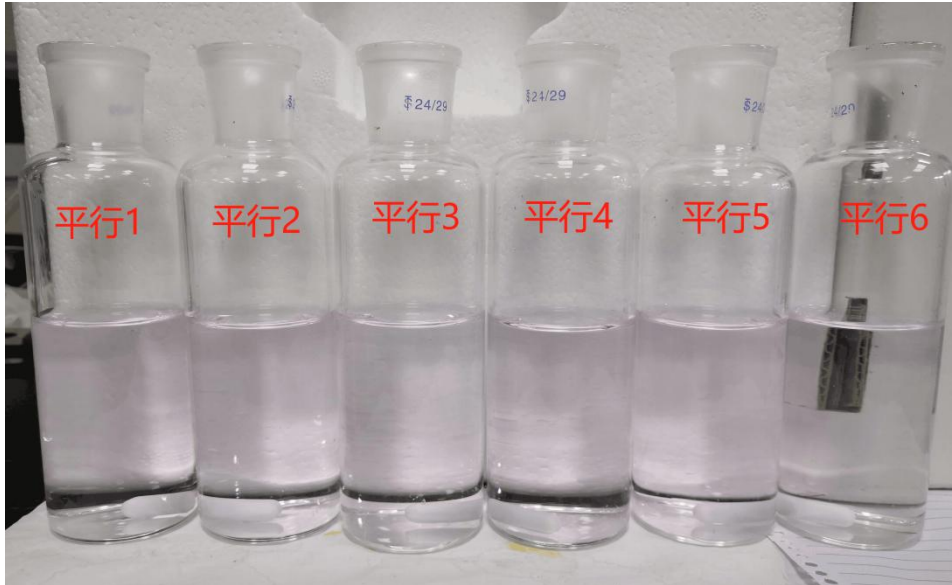


图-6 水样测定-滴定终点颜色

4. 结果与讨论

通过睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪检测水质 高锰酸盐指数的质控样，三次测试结果均处在标准物质证书范围内，RSD 值为 1.34%，滴定结果颜色均一，且人工与仪器滴定的 RSD 为 2.66%。

通过睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪对水样进行六次测定，RSD 为 2.16%。

通过睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪与人工手动滴定三个不同的样品，RSD 均在 3% 以下。

使用睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪可以完成标准物质的测定，滴定结果平行性、准确性良好。也可以达到人工滴定的标准。因此，可以使用睿科

Auto Titra 08 自动滴定仪代替人工进行水质高锰酸盐指数的测定。

注意事项

采样后要加入硫酸，使样品 pH=1-2 并尽快分析。如保存时间超过 6 小时，则需置暗处，-5℃ 下保存，不得超过 2 天。

沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。

样品量以加热氧化后残留的高锰酸钾为其加入量的二分之一至三分之一为宜。加热时，如溶液红色退去，说明高锰酸钾量不够，须重新取样，经稀释后测定。

滴定时温度如低于 60℃，反应速度缓慢，因

此应加热至 80℃左右。沸水浴温度为 98℃。

5. 总结

现有方法中采用的都是人工进行手动滴定及人工判定终点，对于实验人员而言，大批量的样品很容易产生视觉疲劳，而且滴定对实验人员的要求较高。睿科Auto Titra 08自动滴定仪采用仿生颜色识别，完全模仿滴定时人眼颜色识别动作，自动

判定滴定终点、内置实验方法、全自动运行，节省时间、操作简单，易于掌握；且仪器自动运行，自动滴定并判定终点，节省了实验人员的滴定时间，此外仪器还可自动计算结果，一键调用报告。



全自动滴定仪



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年8月版