

文章编号: 0254 - 5357(2010)05 - 0617 - 04

紫外可见分光光度法测定地表水和地下水的高锰酸盐指数

王玉功, 高永宏, 王建波, 陈月源

(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 用分光光度法测定水中高锰酸盐指数。方法检出限为 0.05 mg/L。对实际水样进行连续 5 次测定, 方法精密密度为 1.01% ~ 1.20%, 回收率为 95.0% ~ 100.5%。经国家标准容量法验证, 结果与标准方法测定值相符。方法简便快速, 灵敏度高, 精密密度好, 试剂试样量少, 成本低, 适用于测定氯化物低于 300 mg/L、清洁或污染轻微的水样高锰酸盐指数的分析。

关键词: 分光光度法; 高锰酸盐指数; 地表水; 地下水

中图分类号: O657.3; P641 **文献标识码:** B

Ultraviolet-visible Spectrophotometric Determination of Permanganate Index of Surface Water and Groundwater

WANG Yu-gong, GAO Yong-hong, WANG Jian-bo, CHEN Yue-yuan

(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,
The Ministry of Land and Resources, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The permanganate index in surface water and groundwater was determined by ultraviolet-visible spectrophotometry. The detection limit of the method was 0.05 mg/L and the recoveries were 95.0% ~ 100.5% with precision of 1.01% ~ 1.20% RSD ($n = 5$). The analytical results from this method are consistent with those determined by standard volumetric method. The method provides the advantages of high sensitivity and precision, high efficiency, less cost and is suitable for the determination of permanganate index in clean or slight polluted surface water and groundwater samples with chloride content of < 300 mg/L.

Key words: spectrophotometry; permanganate index; surface water; groundwater

高锰酸盐指数(COD_{Mn})是反映水体中有机及无机可氧化物污染程度的常用指标,在一定条件下,用高锰酸钾氧化水体中某些有机及无机还原性物质,由消耗的高锰酸钾的量计算出相当的氧的量^[1]。

地表径流和污水排入造成了江河湖泊的水质污染,高锰酸盐指数是评价水质污染程度的重要指标之一。目前普遍采用国家标准,酸性高锰酸钾容量法对其进行测定^[2-4];但该法取样量大,测试精

密度欠佳,且回滴需要在较高温度下进行,容量法存在耗时、耗物、分析人员的劳动强度大等缺点,而且极易引入人为误差。文献[5-6]报道采用微波消解法;但此法操作不便,一次消解的样品数量少,不适合于批量样品分析。

本文参考文献[7-9],以分光光度法对高锰酸盐指数进行测定,试验了测定波长、溶液酸度、显色剂用量、加热温度和加热时间的优化条件。

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-06-09

基金项目: 国土资源地质大调查——地下水污染测试技术研究项目资助(1212010634607)

作者简介: 王玉功(1973-),男,甘肃兰州市人,工程师,主要从事水质检测、岩石矿物分析。

E-mail: wangyugong586@sohu.com。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Tu-1800SPC 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司)。

pHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

葡萄糖储备溶液:葡萄糖于 105 °C 下烘干冷却后称取 0.1584 g,然后用水溶解并定容于 1 L 容量瓶中,配制成 COD_{Mn} 为 100 mg/L 的溶液,用时稀释成 10 mg/mL 的标准溶液。

$\varphi = 25\%$ (体积分数,下同)的 H_2SO_4 :在 3 份体积的水中,不断搅动下慢慢加入 1 份密度为 1.84 g/cm³ 的浓 H_2SO_4 ,煮沸,滴加 $KMnO_4$ 溶液至微红色。

$KMnO_4$ 标准储备溶液:配制方法同文献[2]。经标定其浓度为 $c(1/5 KMnO_4) = 0.01120 \text{ mol/L}$ 。

本法所用试剂均为分析纯,实验室用水为二次蒸馏水。

1.2 实验原理

在酸性条件下,用过量的 $KMnO_4$ 氧化水体中的还原物质,由于 $KMnO_4$ 呈紫红色,在波长 525 nm 处有最大吸收峰,采用分光光度法测定剩余的 $KMnO_4$ 的量,建立 COD_{Mn} 和吸光度的标准曲线,通过曲线计算出水样的 COD_{Mn} 。

1.3 实验方法

准确移取 25 mL 水样(若样品浑浊,待澄清后取上层清液)于 50 mL 具塞比色管中,加入 2.0 mL H_2SO_4 和 5.0 mL $KMnO_4$ 溶液,摇匀,迅速置于已升温至 100 °C 恒温烘箱中,加热消解 30 min;消解完毕后,用自来水迅速冷却至室温,以二次蒸馏水为参比,用 2 cm 比色皿,在波长 525 nm 处测量吸光度。同时做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

取浓度为 3.0 mg/L 的葡萄糖标准溶液按实验方法显色,在波长 400 ~ 600 nm 内扫描,其结果见图 1。

由图 1 可见,体系在 525 nm 处有最大吸收峰。本实验选择 $\lambda = 525 \text{ nm}$ 作为测定波长。

2.2 显色反应条件选择

2.2.1 溶液的酸度

固定其他条件,改变 H_2SO_4 用量测量吸光度,实验结果表明,随着 H_2SO_4 用量增大,溶液的 pH 值降低,体系由浑浊变清亮;当加入 2.0 mL 25% 的 H_2SO_4

时,体系的吸光度最大且稳定;加大 H_2SO_4 用量,吸光度不再增大。因此选择加入 2.0 mL H_2SO_4 。

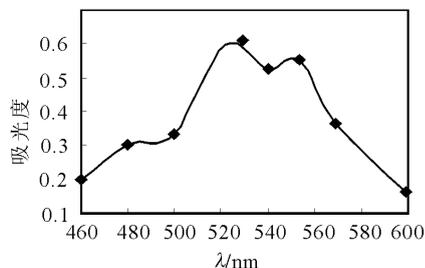


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Selection of the optimum absorption wavelength

2.2.2 显色剂的用量

本实验中, $KMnO_4$ 既是氧化剂又是显色剂,如图 2 可见,当 $c(1/5 KMnO_4) = 0.01120 \text{ mol/L}$ 的加入量在 4.0 mL 以上时,体系的吸光度最大且稳定。本实验选择 $KMnO_4$ 用量为 5.0 mL。

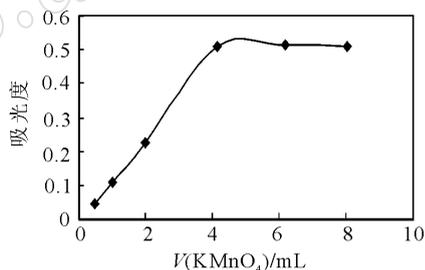


图 2 显色剂用量的选择

Fig. 2 Selection of chromogenic reagent dosage

2.2.3 加热方式

本法采用烘箱加热,参照文献[7],确定加热温度为 100 °C。确保其他条件不变,参照文献[8-9],进行直火加热 10 min、沸水浴 30 min 和烘箱加热 30 min 的对比试验。对浓度为 10 mg/L 的 COD_{Mn} 标准溶液测定,结果见表 1。① 直火加热,受热不均匀,易出现暴沸、比色管易破裂,测定的精密度差。② 沸水浴加热,测定的精密度较好,比色管壁易形成水垢,需经常洗去。③ 烘箱加热测定的精密度好,温度易控制,便于操作。本实验采用烘箱加热。

2.3 方法线性关系

分别移取葡萄糖标准溶液 0.0、0.25、0.50、1.0、2.5、5.0、10.0、15.0 mL 于 50 mL 具塞比色管中(25 mL 处有刻度),用水定容至 25 mL。在本实

验条件下,测定吸光度。 COD_{Mn} 与其吸光度具有良好的线性关系,线性方程为 $A = -0.032x + 0.602$, 相关系数 $|r| = 0.9991$ 符合要求,说明该方法可用于水质 COD_{Mn} 的分析测试。

表1 不同加热方式的影响

Table 1 Effect of different heating modes on determination

加热方式	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$								RSD/%
	测定值				平均值				
直火 10 min	9.75	10.63	9.10	9.56	8.23	8.84	8.28	9.01	9.30
沸水浴 30 min	9.97	10.05	10.10	10.52	10.26	9.91	10.67	10.21	2.84
烘箱 30 min	10.03	10.26	9.98	10.07	10.15	10.32	9.96	10.11	1.39

2.4 高锰酸盐指数的计算公式

水质 COD_{Mn} 的计算公式如下:

$$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}}) = \frac{(x_0 - x_i) \times 8}{V} \times 1000$$

式中: x_0 — KMnO_4 使用溶液的浓度 ($\text{mg}/27.0 \text{ mL}$); x_i —样品中剩余 KMnO_4 的浓度 ($\text{mg}/27.0 \text{ mL}$); V —样品取样体积 (mL); 8 —与 1.0 mL KMnO_4 溶液相当的以毫克表示氧的质量。

2.5 方法检出限、精密度和回收率

对 0.10 mg/L 葡萄糖标准溶液平行测定 12 次,以 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.05 mg/L 。

对实际地表水、地下水样品按实验方法进行精密度和回收试验。表 2 结果表明,方法精密度 (RSD, $n = 5$) 为 $1.01\% \sim 1.20\%$, 加标回收率为 $95.0\% \sim 100.5\%$, 依据《地质实验室测试质量管理规范》^[10], 本方法能够满足水样中 COD_{Mn} 的准确测定。

表2 实际样品分析和回收率试验

Table 2 Analytical results of COD_{Mn} in practical samples and recovery test of the method

样品	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$							回收率 R/%	精密度 RSD/%	
	本底分次测定值			平均值	加标量	加标后 测定值				
地表水	3.35	3.31	3.40	3.34	3.37	3.35	3.00	6.20	95.0	1.01
地下水	1.25	1.27	1.24	1.25	1.23	1.25	2.00	3.26	100.5	1.20

3 与容量法的对比试验

用 GBW(E) 080274 葡萄糖标准溶液 (COD_{Mn} 为 228 mg/L), 配制稀释成 COD_{Mn} 理论值为 0.5 、

4.0 、 10.0 mg/L 的标准溶液,按实验方法和国际标准容量法进行对照,平行分析 5 次,从表 3 可以看出,本法与容量法结果相符,完全可以满足日常测试的要求。

表3 本法与容量法测定结果对照

Table 3 Comparison of analytical results from this method with volumetry

理论值	$\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		相对误差 RE/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	本法测定平均值	容量法测定平均值	本法	容量法
0.50	0.49	0.53	2.0	6.0
4.00	4.16	3.85	4.0	3.8
10.0	10.05	10.64	0.5	6.4

4 质量控制

(1) KMnO_4 溶液不稳定,储存的玻璃器壁易吸附,用时要摇匀,须定期进行标定。

(2) 文献[11-15]研究表明,水样的不同处理方式对 COD_{Mn} 值影响大。同一水样的浊样、澄清样和过滤样 COD_{Mn} 值之间存在显著差异,导致水样不同处理方式下测得的 COD_{Mn} 缺乏可比性。本文根据 2002 年 6 月我国实施新的地下水环境质量标准 (GB 3838—2002) 的要求,水样采集后,自然沉降 30 min,取上层清液 (称为沉清样) 进行测定。

(3) 本方法适用于测定氯化物低于 300 mg/L 、清洁或污染轻微的水样。对于氯化物高于 300 mg/L 的水样,可改用碱性高锰酸钾法测定 (待发表)。

5 结语

采用烘箱消解样品,建立了分光光度法测定 COD_{Mn} 的优化测定条件:测定波长为 525 nm , 25% 的 H_2SO_4 用量为 5.0 mL , $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0.01120 \text{ mol/L}$ 标准使用溶液的用量为 2.0 mL , 加热温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 加热时间 30 min 。经国家标准容量法验证,结果与标准方法测定值相符。方法简便,提高了分析速度,同时获得了较为满意的精密度和准确度,试剂试样量少,成本低,适用于氯化物低于 300 mg/L 、清洁或污染轻微的水样 COD_{Mn} 的分析,在实际工作中可以应用。

6 参考文献

- [1] 张宏陶. 水质分析大全 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1997: 203-211.

- [2] DZ/T 0064.17—1993,地下水水质检验方法[S].
- [3] GB/T 8538—2008,饮用天然矿泉水检验方法[S].
- [4] 国家环保总局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002:82-83.
- [5] 高歧.微波消解测定环境水样中化学需氧量的研究[J].分析试验室,1995,14(6):60.
- [6] 但德忠,罗方若.COD测定的新方法——微波炉消解法[J].理化检验:化学分册,1997,33(3):136.
- [7] 齐爱玖,李万海,王红.双波长分光光度法测定高锰酸盐指数[J].吉林化工学院学报,2002,19(4):32-35.
- [8] 宋晓菲,穆秀云.高锰酸盐指数测定中有关问题的探讨[J].吉林化工学院学报,2006,23(3):25-27.
- [9] 蒋少阶,石芙蓉,郑怀礼.紫外可见光谱法测定高锰酸盐指数的研究[J].光谱学与光谱分析,2009,29(8):2227-2231.
- [10] DZ/T 0130—2006,地质实验室测试质量管理规范[S].
- [11] 娄保锋,陈永柏,翁立达,藏小平,束金祥,宋江英,刘成.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,2008,17(1):143-146.
- [12] 陈静生,张宇,于涛,何大伟.泥沙对黄河水质参数COD、高锰酸钾指数和BOD5的影响——三论黄河的COD值与高锰酸钾指数不能真实反映其污染状况[J].环境科学学报,2004,24(3):369-375.
- [13] 夏星辉,王然,孟丽江.黄河耗氧性有机物污染特征及泥沙对其参数测定的影响[J].环境科学学报,2004,24(6):969-974.
- [14] 刘云飞,宋传中.影响高锰酸盐指数测定的三个主要因素[J].环境保护科学,2003,29(2):39-41.
- [15] 刘臣,王淑文.剖析影响高锰酸盐指数测定的若干因素[J].吉林水利,2001,15(6):32-34.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2011年征订启事

国内刊号: CN 11-2030/TF

邮发代号: 82-157

国际刊名代码 CODEN: YEFEET

国际标准刊号: ISSN 1000-7571

国外代号: 1579M

广告经营许可证: 京海工商广字第 8024 号

作为冶金领域权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司(原钢铁研究总院)和中国金属学会合办,国际钢铁工业分析委员会(ICASI)支持。自1981年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报道研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国“CA”千种表中国化工类核心期刊,20世纪90年代初期就为美国工程索引《EI》数据库收录,并为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库收录。

多年来《冶金分析》的影响因子等重要学术评价指标在冶金工程技术类及分析测试技术类期刊中一直居于前列。据2007年10月发布的《中国学术期刊综合引证年度报告》,本刊2006年度影响因子为1.041,分别在“冶金工程技术类”、“分析测试技术类”统计源期刊中均名列第二。

为了加强国际间学术交流,促进冶金分析测试技术发展,在国际钢铁工业分析委员会(ICASI)的支持下,一批国外知名专家担任本刊编委。本刊将致力于以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

《冶金分析》为月刊,大16开,单期页码为80页,定价15.00元,全年12期,180.00元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

地址:北京海淀区学院南路76号(邮编:100081)

网址: <http://journal.yejinfenxi.cn> 电话/传真: 010-62182398/8330/1064

E-mail: yjfx@analysis.org.cn; yjfx@chinajournal.net.cn