

• 工作经验 •

高锰酸盐指数的准确测定

张萍萍

(龙岩市环境监测站, 福建 龙岩 364000)

中图分类号: O655.33

文献标识码: C

文章编号: 1006-2009(2002)03-0035-01

高锰酸盐指数的测定都是以高锰酸钾为氧化剂, 根据测定体系酸碱度的不同, 它又可分为酸性法与碱性法(用于测定含氯离子较高的水样), 通常采用酸性法, 以下均指酸性法。

高锰酸盐指数测定过程中影响因素较多, 欲准确测定有较大难度。在对四级站的考核中发现, 高锰酸盐指数的考核合格率较低(33.3%), 而其余项目合格率均在 80% 以上。这就要总结经验, 查找原因, 从理论上和分析技能上得以进一步提高。

测定中最主要的影响因素是高锰酸钾溶液的浓度、加热温度、加热时间、溶液的酸度以及滴定终点的判断。

1 高锰酸钾浓度

1.1 高锰酸钾溶液的配制

配制高锰酸钾溶液是一项比较烦琐的工作, 需将溶解的高锰酸钾溶液由 1.2 L 蒸煮至 1 L 左右。为了能配制出较稳定的高锰酸钾溶液, 通常采用下列措施:

(1) 配制 0.1 mol/L 高锰酸钾溶液 1 000 mL, 理论需要量为 3.161 g 高锰酸钾。通常在配制过程中高锰酸钾的称取量应稍多于理论量。GB 11892-89 方法中称取 3.2 g, 主要是因高锰酸钾溶液在煮沸过程中, 由于高锰酸钾试剂本身含有少量杂质以及蒸馏水中含有微量的还原性物质消耗了少量的高锰酸钾, 从而降低了高锰酸钾溶液的浓度。

(2) 将高锰酸钾溶液加热至沸, 保持微沸 1 h, 使溶液中存在的还原性物质充分氧化。放置过夜后, 溶液底部有少量沉淀析出, 这是 $MnO(OH)_2$ 沉淀, 可用玻璃砂芯漏斗过滤, 但不宜用滤纸过滤。

(3) 将配制好的浓高锰酸钾溶液贮存于棕色瓶中, 置于暗处, 避免高锰酸钾见光分解。

1.2 高锰酸钾溶液的标定

1.2.1 高锰酸钾溶液的标定

配制好的高锰酸钾溶液的浓度只是一个近似值, 还需进一步标定来确定其准确的浓度。标定高锰酸钾溶液的基准物质是草酸钠, 标定过程中应控制好高锰酸钾溶液的滴定速度。在反应中, 生成物 Mn^{2+} 还起到催化剂作用, 所以反应刚开始, 高锰酸钾褪色较慢, 而后随着 Mn^{2+} 的大量产生, 反应速度逐渐加快。因此, 高锰酸钾溶液的滴定速度在开始时不宜过快, 否则所加高锰酸钾来不及与草酸根反应, 即在酸性溶液中发生分解, 从而影响标定的准确度。

将标定好的高锰酸钾溶液用蒸馏水稀释成略低于 0.01 mol/L 的溶液。注意: 此溶液只宜短期使用, 不宜长期贮存。

1.2.2 校正系数 K

0.01 mol/L 高锰酸钾溶液的校正系数 K 太高或太低均影响测定结果的准确度。校正系数太高, 结果偏高, 产生正误差; 反之, 产生负误差。校正系数 K 的最佳值应略小于 1, 即所配制高锰酸钾溶液的质量浓度应略低于 0.01 mol/L, 否则取 100 mL 蒸馏水滴定空白值时, 加入 10.00 mL 高锰酸钾溶液后, 再加 0.010 0 mol/L 草酸钠溶液 10.00 mL 时, 就不能全部褪去高锰酸钾的红色, 增加了操作步骤。

2 加热温度

加热温度对测定结果有较大的影响, 水浴温度偏低, 反应速度减慢, 产生负误差。因此必须准确控制好水浴温度。

加热时沸水浴液面一定要高于瓶内溶液面, 否则样品受热不均, 测定结果重复性 (下转第 46 页)

收稿日期: 2001-11-19; 修订日期: 2002-02-20

作者简介: 张萍萍(1966—), 女, 福建龙岩人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测工作。

的专用橡胶乳头,吸入待测的毒物试液几分钟后,根据生色反应的颜色确定其待测物是何种毒物。这种检测方式不仅简便、快速,而且灵敏度高,检测结果也非常准确。

3.7 化学战剂侦检管

化学战剂侦检管用在战场上对化学战剂进行快速侦检,但某些侦检管可用来检测一些特定的有毒气体。如配备的一绿管可检测光气(绿—蓝绿—蓝紫色)、氢氰酸和氯化氰(第三层为玫瑰红)、氯气(绿—棕褐色);一红管可检测有机磷农药(黄—橙黄色);三黑管可检测一氧化碳(蓝—棕紫色)、氨气、硫化氢、苯、甲苯(蓝绿色)等。

3.8 化学战剂侦毒包

化学战剂侦毒包中的一红侦毒片可以检测有机磷农药(无色或比色标浅);一绿侦毒片可以检测

氢氰酸(紫红色)、氯化氰(红色)等。

4 结语

综上所述,在化学事故应急监测中,对大部分毒物可根据事先得到的信息判断其性质;但在对被测物得知的信息很少,如众多化合物同时发生爆炸、燃烧而互相作用生成某些事先未曾想到的新的有毒有害物时,又如在事故平息后,对现场某些可疑点作取样分析,或使用快速检测手段监测危险物未能获得结果时,就需对样品按未知物来分析。未知物分析通常采用仪器分析方法,气相色谱—质谱联用仪是首选检测仪器,也可用原子吸收光谱、核磁共振波谱、红外光谱等仪器辅助检测。

本栏目责任编辑 李文峻

(上接第 35 页)较差,准确度也差。

3 加热时间

由于在酸性介质中反应 30 min,整个氧化反应并不可能进行完全。增加反应时间,有利于氧化反应,但测定结果明显增大,从而产生正误差。因此,应严格控制加热时间,每个样品的加热时间应隔开,间隔时间多少可根据分析人员操作速度的快慢而定。间隔时间太短,在前 1 个样品尚未滴定完,后 1 个样品加热时间已到,这时又担心先将其取出而冷却影响测定结果,就让样品多加热一会,等前 1 个样品滴完再取出滴定,这就延长了后 1 个样品的加热时间,从而使其测定值偏高,产生正误差。

4 溶液的酸度

为了使滴定反应能够正常进行,溶液应保持足够的酸度。在各个因素中以加入酸的浓度影响最小,只要按正常操作即可。

5 滴定终点

用高锰酸钾溶液滴定至终点后,溶液出现的粉红色不能持久,这是因为空气中的还原性气体和灰尘都能与 MnO_4^- 缓慢地作用,使 MnO_4^- 还原,故溶液的粉红色会逐渐消失。所以,滴定时,溶液出现的粉红色在 0.5 min~1 min 内不褪色,就可以认为已经到达滴定终点。有些人员发现粉红色褪去,以为还未到终点,继续往下滴,滴定至再次出现粉红色,这时高锰酸钾溶液已经过量,造成结果偏高,产生正误差。

此外,考核样品取样量及计算公式的确定也是影响测定结果的因素,应引起注意。

• 简讯 •

《河北省环境监测管理办法》正式公布施行

2001 年 12 月 13 日,《河北省环境监测管理办法》经河北省政府第 49 次常务会议通过,以河北省人民政府第 20 号令的形式公布,自 2002 年 2 月 1 日起施行。该办法共 24 条,是河北省也是全国第一个关于环境监测工作的管理办法,此办法的颁布实施有利于规范河北省环境监测行为,使该省的环境监测工作走上制度化和法制化的轨道。办法中规定河北省县级以上人民政府环境保护行政主管部门要对本行政区域内的环境监测工作实施统一监督管理,河北省环境监测中心站作为全省环境监测工作的执法主体,将依法协调农业、水利、公安等部门,切实做到统一监测。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2001 年第 12 期