

酸性高锰酸盐指数 (I_{mn}) 的测定

1 监测条件的选择和控制

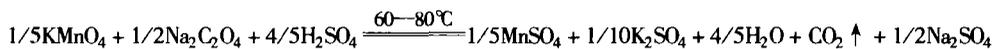
高锰酸钾标准溶液 按《水和废水监测分析方法》(三版)要求高锰酸钾浓度准确到 $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 实际调配较难, 只要在标定时, 消耗的高锰酸钾体积在 $10\pm 0.5\text{ml}$ 范围内即可。

滴定、标定 高锰酸钾与草酸钠反应, 合适温度为 $60\text{--}80^\circ\text{C}$, 这就促使滴定、标定要迅速, 时间要短。取出处理后的样品, 先观其颜色, 如仍为紫红色, 那么滴定时消耗的高锰酸钾常在 5ml 以下, 如为棕红色, 则滴定时消耗的高锰酸钾常在 7ml 以上。知道所需高锰酸钾的体积, 就能控制滴定速度“慢→快→慢”中快的时间, 使滴定快速、准确。标定也如此。

终点 当滴定到达终点时, 溶液从无色变成粉红色, 不明显。如果在滴定时, 把有圆洞的白色泡沫板套在锥形瓶底, 终点变化明显, 操作方便, 还能保温。

平行样 平行样是精密度一致性程度的体现。对于同一样品 A 和 B, 分别加入 10.00ml 草酸钠标准溶液, 滴定 A 样, 完毕, 再加草酸钠并放回水浴锅内升温, 待标定。同法操作 B 样, 按 A 和 B 顺序标定。反应在 $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 条件下进行, 80min 就能完成操作; 两测定值偏离真值小。

2 计算公式



式中, 高锰酸钾 ($1/5\text{KMnO}_4$) 和草酸钠标准溶液 ($1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 是等摩尔反应, 据此, 《水和废水监测分析方法》(三版)的计算公式中, M 只有换成 C 才比较合理, 计算公式应为:

按草酸钠计算:

$$I_{mn} = \left[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} - 10 \right] \times C \times 8 \times 1000 / 100 \quad (\text{O}_2, \text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$$

按高锰酸钾计算:

$$I'_{mn} = [10 + V_1 - V_2] \times M \times 8 \times 1000 / 100 \quad (\text{O}_2, \text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$$

式中, V_1 为滴定时消耗的高锰酸钾体积, ml ; V_2 为标定时消耗的高锰酸钾体积, ml ; C 为草酸钠标准溶液, $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; M 为高锰酸钾标准溶液, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 。

I_{mn} 和 I'_{mn} 是一致的。通过 M 和 C 联系, 当 $V_2 = 10.00$ 时, 即 $M = C = 0.01$, I_{mn} 化简后与 I'_{mn} 相同。

3 问题处理

(1) 处理过的样品, 加 10.00ml 草酸钠标准溶液后, 样品仍为红色, 可再加 5.00ml 上述草酸钠处理, 按要求滴定、标定, 用公式 I_{mn} 计算时, 把 “ -10 ” 换成 “ -15 ” 即可。

(2) 滴定时不在终点。重新标定处理。

(3) 一个样品滴过了, 不在终点, 滴定体积为 V_1 , 加草酸钠溶液后标定, 体积为 V_2 。重新标定体积为 V 。 $V_1 + V_2 - V$ 就是准确滴定体积。

(4) 平行样 A 和 B, 滴定时消耗高锰酸钾的体积分别为 V_A 和 V_B , 且 V_A 和 V_B 有差异; 两样品中各加 10.00ml 草酸钠溶液后标定, 体积分别为 V'_A 和 V'_B , 且 V'_A 和 V'_B 也有差异, 但 $V_A + V'_A$ 和 $V_B + V'_B$ 相等或相近, 表明某一或二个滴定时不在终点。重新标定体积为 V_1 。 $V_A + V'_A$ 和 $V_B + V'_B$ 分别减去 V_1 , 即为各自滴定时的准确体积。

朱纯祥 供稿

(安徽省舒城县环境监测站)